

# **Rola nanokrzemionki w kształtowaniu właściwości betonów i zapraw cementowych**

ROLE OF NANOSILICA IN FORMATION OF THE PROPERTIES OF CEMENT  
CONCRETES AND MORTARS

## **Streszczenie**

W ostatnich latach szczególnie zainteresowanie zyskały nanomateriały (nanomodifikatory), które ze względu na swoje właściwości związane z ich nanometrycznym rozmiarem umożliwiają modyfikacje kompozytów cementowych w sposób niemożliwy do osiągnięcia za pomocą konwencjonalnych domieszek i dodatków. Zastosowanie nawet niewielkiej ilości nanomateriału umożliwia nie tylko poprawę szeregu właściwości fizyko-mechanicznych kompozytów cementowych, ale pozwala na uzyskanie kompozytu o wysokiej użyteczności, zoptymalizowanej do danego zastosowania. Jednym z najczęściej stosowanych w badaniach naukowych nanomodifikatorów w odniesieniu do materiałów na bazie cementu jest nanokrzemionka.

W referacie przedstawiono, na podstawie przeglądu literatury i badań własnych, wpływ dodatku nanokrzemionki na właściwości mechaniczne i trwałość kompozytów cementowych. Zwrócono również uwagę na zagadnienia związane z przemysłowym zastosowaniem nanokrzemionki w modyfikacji zapraw i betonów cementowych.

## **Abstract**

A growing interest in the nanomaterials (nanomodifiers) is observed in recent years. These materials, due to their properties related to the nanometric size, enable modification of the cement composites that is impossible to achieve with the conventional admixtures and additions. The use of even small amount of the nanomaterial makes possible not only an improvement of a number of physico-mechanical features, but also obtaining the composite with the high usability, optimized toward the given application. One of the modifiers most often used in researches of the cement-based materials is nanosilica.

The influence of the nanosilica addition on the mechanical properties and of the cement composites has been presented in the paper on the basis of the literature survey and own investigations. The attention has also been paid to the issues concerning the industrial use of nanosilica for modification of the cement mortars and concretes.

## 1. Wprowadzenie

Nanotechnologia oprócz tego, że jest młodym i bardzo obiecującym działem nauki o materiałach, coraz częściej jest postrzegana jako produkcja bazująca na różnych nowo zaprojektowanych nanoobjektach (ang. *manufactured nano-objects* – MNOs) i ma coraz większy wpływ na codzienne życie ludzi zamieszkujących państwa uprzemysłowione [1].

W celu wprowadzenia jednolitych terminów stosowanych do określenia zagadnień związanych z nanomateriałami w 2008 r. została opracowana specyfikacja techniczna ISO/TS 27687 [2], w której podano takie podstawowe definicje określające terminy z zakresu nanotechnologii, jak:

- nanoskala – zakres wymiarowy od 1 do 100 nm;
- nanoobiekt – materiał, którego jeden, dwa lub trzy wymiary zewnętrzne są w nanoskali
- cząstka – drobna część materii z określonymi fizycznymi granicami;
- aglomerat – zbiór cząstek, agregatów lub ich mieszanin związanych słabymi siłami (np. siłami Van der Waals’a), których zewnętrzna powierzchnia jest zbliżona do sumy powierzchni indywidualnych składników;
- agregat – zbiór cząstek związanych silnymi siłami, których zewnętrzna powierzchnia może być znacznie mniejsza od sumy powierzchni indywidualnych składników;
- nanocząstka – nanoobiekt o trzech zewnętrznych wymiarach w nanoskali;
- nanopłytką – nanoobiekt z jednym zewnętrznym wymiarem w nanoskali i znacznie większymi dwoma pozostałymi zewnętrznymi wymiarami; najmniejszy zewnętrzny wymiar jest grubością nanopłytki, dwa znacznie większe wymiary mogą różnić się od wymiaru w nanoskali więcej niż trzy razy, a większe zewnętrzne wymiary niekoniecznie muszą być w nanoskali;
- nanowłókno – nanoobiekt z dwoma podobnymi zewnętrznymi wymiarami w nanoskali i z trzecim wymiarem znacznie większym; dwa podobne zewnętrzne wymiary mogą różnić się mniej niż trzy razy i znacznie większy trzeci wymiar może różnić się od dwóch pozostałych więcej niż trzy razy; nanowłókno może być giętkie lub sztywne;
- nanorurka – puste nanowłókno;
- nanopręt – pełne nanowłókno;
- nanokabel – przewodzący lub półprzewodzący nanopręt;
- cząstka ultradrobna – cząstka o równoważnym wymiarze mniejszym niż 100 nm; termin ten jest często stosowany w kontekście cząstek wytworzonych w wyniku procesu.

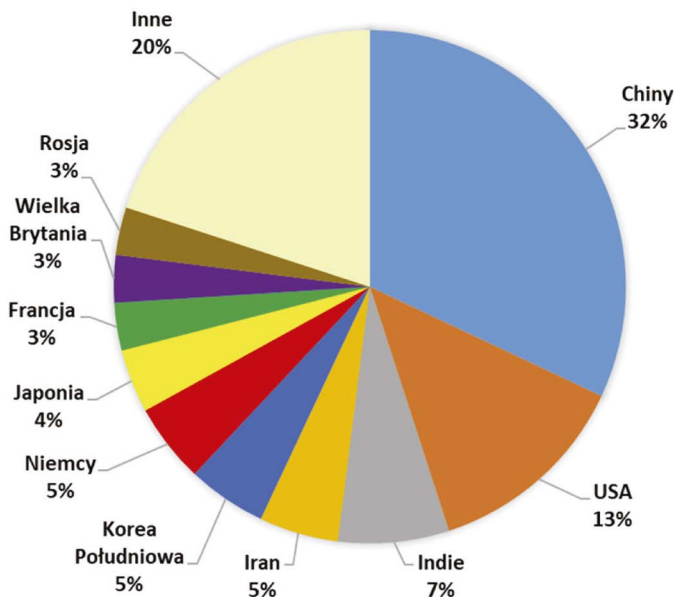
Zgodnie z wymogami najnowszej specyfikacji technicznej ISO/TS 80004-1 [3] nanomateriały zostały podzielone na dwie ogólne grupy: nanoobjekty i materiały nanostrukturalne.

Nanoobiekt to substancja (materiał), której jeden, dwa lub trzy wymiary mieszczą się w nanoskali. Nanoobjekty można podzielić na trójwymiarowe (3D), dwuwymiarowe (2D) i jednowymiarowe (1D) nanoprzestrzenie.

Materiały nanostrukturalne to te, których wymiary nie leżą w nanoskali, ale jednym z ich składników jest nanoobiekt lub mają strukturę mikroskopowo (morfologicznie) nanoskalową.

Liczba publikacji naukowych dotyczących różnego rodzaju badań nad nanoobjektami rośnie gwałtownie w roku na rok. W raporcie StatNano za 2017 rok [4] ponad 154 000 artykułów związanych z nanotechnologią zostało zaindeksowanych w bazie Web of Science (WoS) w 2017 r. Rysunek 1 pokazuje procentowy udział 10 największych krajów w publikacjach nanotechnologicznych, które ukazały się w 2017 r. i były indeksowane w bazie WoS. Najwięcej artykułów naukowych publikowanych jest w Chinach (32%), lecz

co dziesiąty chiński artykuł nanotechnologicznych opublikowano we współpracy z USA lub Indiami. Polska zajmuje w tej klasyfikacji 18 miejsce [4].



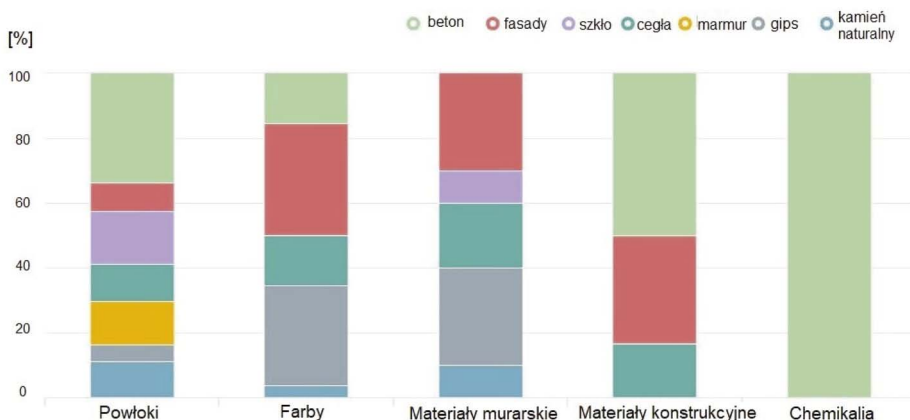
Rys. 1. Procentowy udział państw w publikacjach nanotechnologicznych opublikowanych w roku 2017 i indeksowanych w bazie Web of Science, na podstawie [4]

Znaczącym obszarem, w którym szybko rozwijająca się nanotechnologia nadąża za rosnącymi wymaganiami konsumentów, jest przemysł budowlany. Chociaż na rynku budowlanym dostępna jest już szeroka gama produktów opartych na nanotechnologii, obecnie opracowywane są najnowocześniejsze aplikacje dedykowane przede wszystkim materiałom budowlanym. Nanotechnologia wyposaża ten sektor w niezwykle ulepszone właściwości, takie jak wytrzymałość mechaniczna, odporność na działanie bakterii, zdolność samooczyszczania, oszczędzanie energii i izolację termiczną, by wymienić tylko kilka, prowadząc do rewolucji w nowoczesnym, zrównoważonym budowie: bezpiecznych i niedrogich budynkach, liniach kolejowych, nawierzchniach lotniskowych i drogach. Dlatego producenci, administracja rządowa i naukowcy na całym świecie koncentrowali się na opracowaniu nowych produktów takich jak np. wodoodporne powłoki do kamienia, drewna, metalu i szkła; nanokompozyty zaizolowane aerożelem w celu zatrzymania strat ciepłych, podłogi przeciwbakteryjne, farby, tynki i pigmenty wydajnie magazynujące ciepło. Dwutlenek tytanu, tlenek cynku i nanorurki węglowe są najczęstszymi nanomateriałami, które zostały skomercjalizowane w branży budowlanej. Ponadto, podobnie jak w innych dziedzinach, przemysł budowlany desperacko potrzebuje nowych rozwiązań, aby zmniejszyć zanieczyszczenie i odpady podczas procesów produkcyjnych. Pod tym względem obiekty nanotechnologiczne stanowią pewne panaceum, dzięki którym przemysł budowlany jest bardziej przyjazny dla środowiska; czysty i odporny na zanieczyszczenia, glony, grzyby czy graffiti.

Produkty nanostrukturalne dla budownictwa są klasyfikowane w następujących grupach [4]:

- materiały konstrukcyjne, w tym: beton, cement, stal i pręty zbrojeniowe;
- materiały murarskie /materiały budowlane w tym: tynki, wypełniacze, podkłady, płytki, podłogi, mozaika, kamień, szkło i panele;
- farby i pasty;
- powłoki na bazie materiałów termoizolacyjnych i szklanych, chroniących przed ciepłem, chroniących przed korozją, samonaprawiających się, samooczyszczających, przeciw plamom, odpornych na odciski palców, odpornych na zawilgocenia i wodoodpornych;
- chemikalia, głównie domieszki i dodatki do betonu.

Na rysunku 2 pokazano procentowy udział produktów nanostrukturalnych dla poszczególnych grup, w odniesieniu do podstawowych materiałów budowlanych.



Rys. 2. Zastosowanie nanomateriałów w różnych gałęziach produkcji materiałów budowlanych, na podstawie [4]

W 2017 roku na rynku były 593 produkty nanostrukturalne przeznaczone dla budownictwa, wyprodukowane w 222 przedsiębiorstwach w 30 krajach [4].

Niektóre materiały, które są obecnie uznawane jako nanomateriały, występują na rynku już od dawna. Na przykład sadza, która jest prawie od 100 lat stosowana jako składnik wzmacniający strukturę opon samochodowych. Do nanomateriałów stosowanych od dawna należą również: krzemionka ( $\text{SiO}_2$ ), ditlenek tytanu ( $\text{TiO}_2$ ) i tlenek cynku ( $\text{ZnO}$ ). Te nanomateriały, wraz z ostatnio powszechnie wprowadzonymi na rynek nanocząstkami srebra oraz nanorurkami i nanowłóknami węglowymi, są materiałami najczęściej wykorzystywanymi do produkcji dostępnych na rynku wyrobów zawierających nanoobiekty. Tylko kilka nanomateriałów zostało zbadanych jako dodatki do betonu lub domieszki, w tym ditlenek tytanu (nano- $\text{TiO}_2$ ) [5], nanotlenek glinu (nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) [6], nanomagnetyt (nano- $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) [7, 8], nano- $\text{CaCO}_3$  [9] i nanokrzemionka (nano- $\text{SiO}_2$ ) [10].

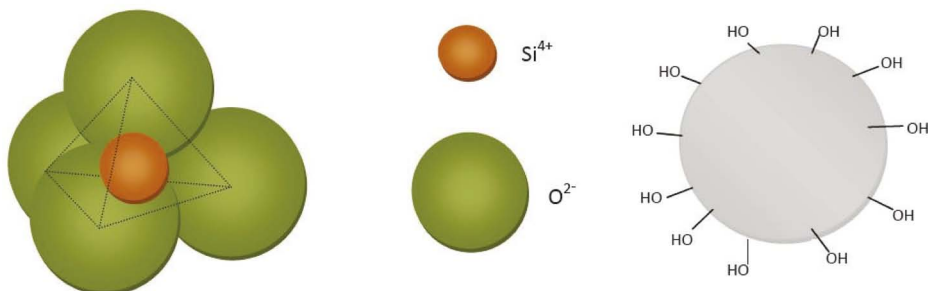
Nanokrzemionka (NS) jako następcza mikrokrzemionki budzi szerokie zainteresowanie naukowców. W latach 2000–2017 ukazały się 2154 artykuły publikowane w bazie WoS dotyczące nanokrzemionki, z czego 4 w roku 2000, a aż 325 w roku 2017. Jednak

zastosowanie nano-SiO<sub>2</sub> nie doprowadziło jeszcze do tak spektakularnych osiągnięć w dziedzinie technologii betonu jak zastosowanie pyłów krzemionkowych popularnie zwanych mikrokrzemionką.

W artykule przedstawiono przegląd najważniejszych zagadnień związanych z zastosowaniem nanokrzemionki w modyfikacji kompozytów cementowych, w oparciu o publikowane badania, jak i badania własne przeprowadzone w Zachodniopomorskim Uniwersytecie Technologicznym w Szczecinie.

## 2. Metody produkcji nanokrzemionki

Nanokrzemionka (ang. nanosilica – NS), a właściwie nanosfery krzemionkowe, to struktury o średnicach rzędu kilku nanometrów, zbudowane z ditlenku krzemu (SiO<sub>2</sub>). Wszystkie formy krzemu zawierają wiązania Si-O, które są najbardziej stabilne spośród wiązań tworzonych przez krzem. Cząsteczka krzemionki ma postać tetraedru, w którego centrum znajduje się atom krzemu otoczony czterema atomami tlenu znajdującymi się w rogach tej struktury geometrycznej (rys. 3). Struktury krzemowe charakteryzują się nieregularnym rozłożeniem tetraedrów, co jest przyczyną ich amorficznego charakteru. Powierzchnia nanosfery pokryta jest grupami -OH [11].



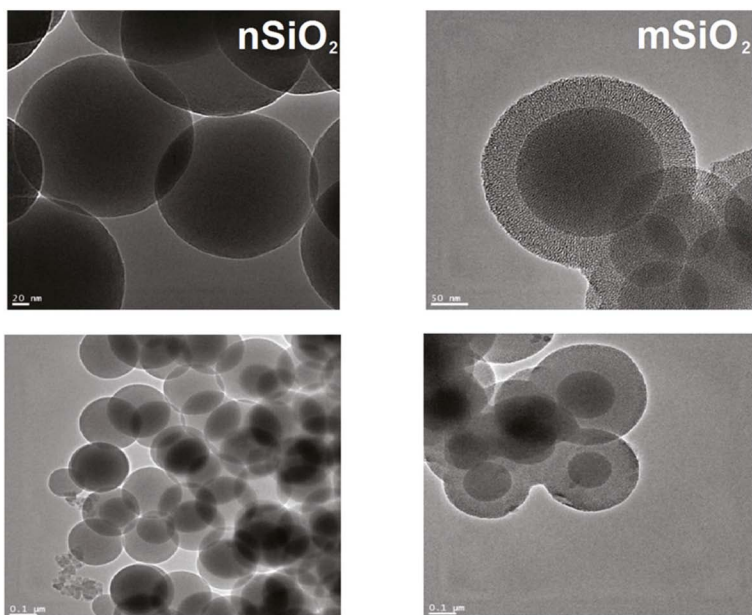
Rys. 3. Model przestrzenny tetraedru krzemionki i schemat struktury nanosfery krzemionkowej [11]

Sposób otrzymywania nanosfer SiO<sub>2</sub> polega na rozkładzie związku będącego źródłem krzemionki. W każdej z metod chemicznej syntezy otrzymywania NS wyróżnia się trzy etapy: procesy polegające na otrzymaniu zarodków kryształów, z których w późniejszych etapach zostaną otrzymane nanostruktury, polimeryzacja – pojedyncze cząsteczki łączą się w dimery, oligomery i większe cząsteczki, wzrost polegający na tworzeniu się sfer poprzez koagulację; należy utrzymać odpowiednie pH układu – w przeciwnym razie mogłoby na przykład dojść do żelowania cząstek, co prowadzi do powstawania długich łańcuchów [12].

Istnieje wiele różnych metod wytwarzania produktów nanokrzemionki np. piroliza tetraalkoksylanu lub tertrachlorosilanu (metoda prowadząca do otrzymania sproszkowanej nanokrzemionki o nieregularnym kształcie i wielkości cząstek), strącanie krzemionki (w środowisku kwaśnym z roztworu krzemianu sodowego) czy metody zol-żel [13]. Większość metod syntezy krzemionki opiera się na reakcjach hydrotermalnych i zol-żel. Szczególną uwagę naukowców zwróciła metoda zol-żel, która ma szereg zalet w porównaniu do innych metod. Metoda zol-żel umożliwia kontrolę parametrów procesu

(tj. temperatura, pH, stały stosunek składników i ich stężenia itp.) oraz, co istotne, pozwala na otrzymanie określonych rozmiarów cząstek o założonej budowie [14]. Ponadto syntezę można prowadzić w niskiej temperaturze i jest to proces stosunkowo prosty i ekonomiczny w porównaniu do innych metod [15]. Zaletą tej metody jest również to, że zapewnia uzyskanie materiału o wysokiej czystości [16, 17].

Jedną z najpopularniejszych i najczęściej stosowanych rozwiązań metody zol-żel do syntezy krzemionki jest metoda Ströbera [18, 19]. Metoda ta polega na syntezie nanosfer krzemowych przy użyciu ortokrzemianu tetraetylu (TEOS) – związku będącego źródłem krzemionki, amoniaku pełniącego funkcję katalizatora oraz wody i etanolu. Wszystkie substraty umieszcza się pod chłodnicą zwrotną. Proces przebiega przy ciągłym mieszaniu i grzaniu. Dużymi zaletami tej metody jest jej prostota oraz (co najważniejsze) możliwość otrzymywania nanosfer krzemionki o stałym rozmiarze i powierzchni właściwej, co umożliwia stabilność i porównywalność wyników badań laboratoryjnych. Dodatkowo, nieznaczna modyfikacja procesu syntezy, polegająca na dodatku odpowiednich środków powierzchniowo czynnych (surfaktantów) pozwala na uzyskiwanie nanostruktur o pożądanej porowatości. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe mikrogramy wykonane za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego (TEM) litych nanosfer krzemionki oraz litych nanosfer krzemionkowych z otoczką mezoporowatą (o znacznie wyższej porowatości).



Rys. 4. Mikrogramy TEM litych nanosfer krzemionkowych ( $n\text{SiO}_2$ ) oraz litych nanosfer krzemionkowych z mezoporowatą otoczką ( $m\text{SiO}_2$ ) uzyskanych metodą Stöbera [20]

Struktury NS można otrzymać również z procesu mielenia np. piasków kwarcowych (poprzez precyzyjne drobne mielenie) [21]. Metoda mielenia jest zaliczana do tańszych metod, jednak nanostruktury pozyskiwane tą metodą są niejednorodne i zanieczyszczone. W produkcji przemysłowej można obecnie otrzymać nanostruktury NS w postaci proszku

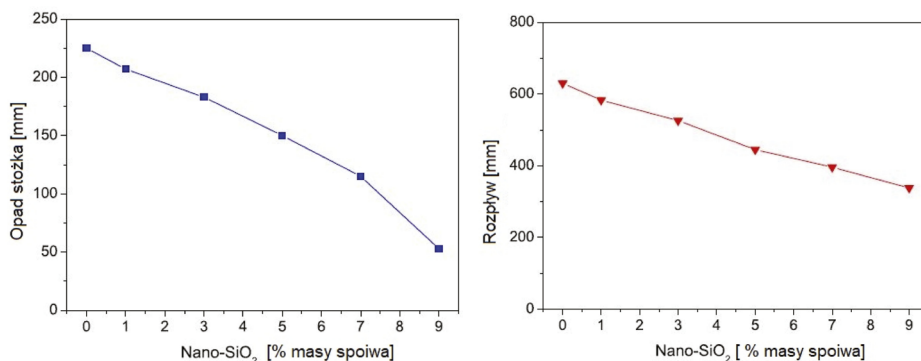
o różnych średnicach i powierzchni właściwej. Nanostruktury NS są również produkowane przemysłowo w postaci suspensji wodnej lub zawiesiny w acetonie, jednak żaden produkt nie jest na tę chwilę dedykowany specjalnie do betonów czy zapraw cementowych.

### 3. Wpływ dodatku nanokrzemionki na właściwości kompozytów cementowych

#### 3.1. Wpływ NS na właściwości świeżych betonów i zapraw

##### 3.1.1. Urabialność

Do oceny urabialności zapraw i betonów cementowych często używa wyników pomiaru opadu stożka i średnicy rozplywu. Jak wynika z badań ilość i powierzchnia właściwa zastosowanych NS wpływa znacząco na urabialność kompozytów cementowych [22]. Zastosowanie znacznej ilości NS w mieszance betonowej prowadzi do dużego spadku jej urabialności. Supit i Shaikh [23] stwierdzili, że zastosowanie 2 i 4% NS w mieszance betonowej spowodowało spadek rozplywu o około 40 i 60%. Na rysunku 5 przedstawiono wyniki pomiarów opadu stożka i średnicy rozplywu mieszanek betonowych o różnej zawartości NS [24]. Wraz ze wzrostem zawartości NS spada urabialność mieszanek.



Rys. 5. Wpływ zawartości NS na pomiary opadu stożka i średnicy rozplywu mieszanek betonowych z [24]

Podobne zjawisko obserwowano przy wykonywaniu zapraw cementowych [25], a przy dodatku NS powyżej 5% nawet przy zastosowaniu znacznej ilości superplastyfikatora zaprawy miały tak niską urabialność, że nie można jej było zaakceptować. Istotny wpływ na właściwości fizyczne świeżych betonów i zapraw ma także bardzo duża powierzchnia właściwa nanokrzemionki, przyczyniająca się do absorpcji wody, co w konsekwencji powoduje skrócenie czasu tężenia kompozytów cementowych. Zjawisko przyspieszenia procesu hydratacji w obecności NS prowadzące do zwiększenia szybkości tworzenia się fazy C-S-H w matrycy cementowej zostało opisane w rozdziale 3.1.2. Wzrost szybkości narastania fazy C-S-H pod wpływem domieszki NS pośrednio potwierdzają pomiary właściwości reologicznych zapraw i zaczynów cementowych w pracach [26, 27], w których odnotowano istotne podwyższenie wartości współczynników opisujących lepkość plastyczną oraz granicę płynięcia zaczynów i zapraw

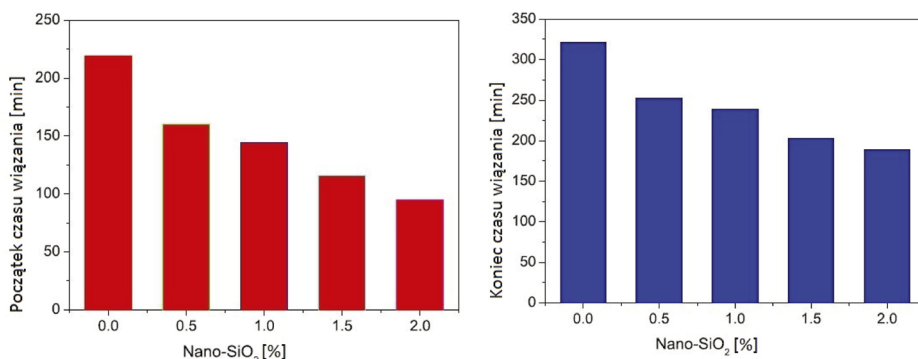


cementowych modyfikowanych nanokrzemionką. Zaobserwowano też, że nanocząstki krzemionki powodują bardzo precyzyjne wypełnienie przestrzeni między ziarnami cementu zwiększając spistość kompozytu cementowego [28]. Z drugiej strony, zjawisko to zapobiega segregacji składników, a zwłaszcza wydzielaniu się wody w betonach SCC [29].

### 3.1.2. Proces hydratacji w obecności NS

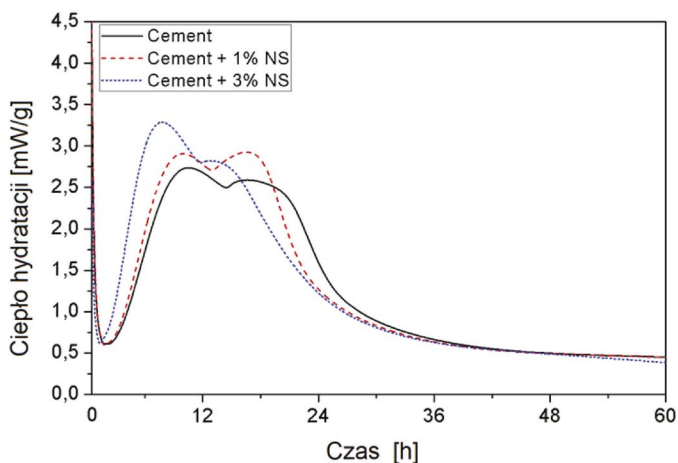
Obecność NS powoduje poprawę właściwości strukturalnych kompozytów cementowych budowlanych. Funkcja NS w kompozycie cementowym nie ogranicza się tylko do pełnienia fizycznej roli wypełniacza (tzw. „nano-wypełniacz”) mikrostruktury. Nanostruktury krzemionki przejawiają zdolność do pochłaniania jonów wapniowych oraz pełnią funkcję nukleacyjną sprawiając, że hydratacja faz cementowych w obecności nanokrzemionki ulega przyspieszeniu. Wpływ nanokrzemionki na przyspieszenie procesu hydratacji zaczynu cementowego został szeroko opisany w literaturze [30, 31]. W badaniach [49] wykazano, że wysoka aktywność nanokrzemionki związana z jej bardzo rozwiniętą powierzchnią właściwą, na której adsorbują się jony  $Ca^{2+}$ , co powoduje przyspieszenie rozkładu alitu C3S. Efektem tego jest powstanie dodatkowej ilości fazy żelowej C-S-H. Nowopowstała faza C-S-H charakteryzuje się niższym stosunkiem molowym  $CaO/SiO_2$  (C/S), dzięki czemu możliwe jest przyłączanie innych jonów (zwłaszcza alkaliów). To w konsekwencji przyczynia się do poprawy odporności na korozję alkaliczną kompozytów cementowych [32].

Na rysunku 6 pokazano wpływ ilości NS (% masy cementu) na czas rozpoczęcia i zakończenia procesu wiązania w zaczynie cementowym.



Rys. 6. Wpływ ilości NS na czas wiązania zaczynu cementowego [33]

Zwiększenie zawartości NS w zaczynie powoduje również wzrost szybkości reakcji procesu hydratacji [34]. Na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań ciepła hydratacji dla zaczynu cementowego o  $w/c=0,5$  (cement CEM I 42,5 R), przy zastosowaniu komercyjnej NS, w ilości 1 i 3% masy cementu. Pik egzotermiczny pojawił się wcześniej w zaczynach zawierających nanokrzemionkę, a ilość wydzielonego ciepła uległa zwiększeniu w porównaniu do próbki kontrolnej. W pierwszym okresie wiązania wzrost ciepła hydratacji związany jest głównie z hydratacją  $C_3S$ .



Rys. 7. Ciepło hydratacji zaczynów cementowych zawierających 0, 1 i 3% NS

Wprowadzenie nanokrzemionki o małej średnicy cząstek i wysokiej powierzchni właściwej przyspiesza proces hydratacji cementu portlandzkiego. Połączenie cementu portlandzkiego z nanokrzemionką powoduje wyraźny wzrost ciepła hydratacji, jako rezultat przyspieszonego formowania się portlantytu i bardziej dynamicznej konsumpcji alitu w czasie wiązania [35].

## 3.2. Wpływ NS na właściwości mechaniczne i trwałość kompozytów cementowych

### 3.2.1. Wytrzymałość na ściskanie

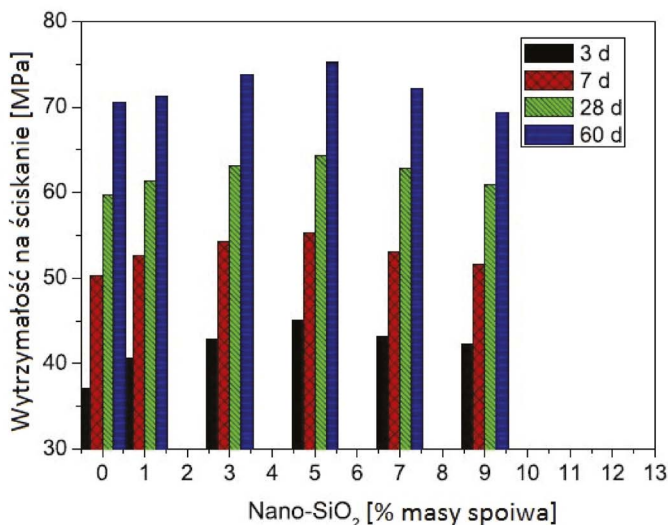
Większość badań wskazuje, że właściwości mechaniczne betonów i zapraw cementowych można poprawić poprzez dodanie pewnej ilości NS. Co istotne, poprawa ta jest widoczna nawet przy bardzo niskiej zawartości takiej domieszki w kompozycie cementowym (nie przekraczającej 1% w stosunku do masy cementu) [36].

Salemi i Behfarnia [37] zaobserwowali, że wytrzymałość na ściskanie betonu wzrosła o 30% po dodaniu 5% NS (w stosunku do masy spoiwa). Wang [38] wykazał, że wpływ domieszki 3-5% NS na wczesną wytrzymałość na ściskanie jest bardziej znaczący niż w późniejszym okresie dojrzewania, szczególnie jest to widoczne po 7 dniach. Badania [39] wskazały, że dodanie NS do betonu o wysokiej zawartości popiołów lotnych może prowadzić do znacznego wzrostu wytrzymałości na ściskanie, nie tylko w długoterminowym czasie dojrzewania (91 dni), lecz także we wczesnym okresie dojrzewania (od 3 do 28 dni), ponieważ popioły lotne mogą być aktywowane przez cząsteczki NS.

Wg [40] zastosowanie NS może poprawić wytrzymałość betonu zawierającego popiół lotny w okresie dojrzewania 28 dni i 91 dni, jednak NS nie poprawi wytrzymałości betonu zawierającego żużel wielkopieczowy.

Ilość i rozmiar zastosowanych nanocząstek  $\text{SiO}_2$  ma ogromny wpływ na wytrzymałość na ściskanie kompozytów cementowych. Zhang i in. [24] badali wytrzymałość na ściskanie betonu zawierającego różną ilość NS i popiół lotny. Wyniki badań pokazano na rysunku 8, wytrzymałość na ściskanie niezależnie od wieku próbek w chwili badania (3, 7, 28 i 60 dni) wzrasta wraz ze wzrostem zawartości NS. Po przekroczeniu 5% ilości

NS w stosunku do masy spoiwa, zaobserwowano tendencję spadkową wytrzymałość wraz ze wzrostem zawartości NS.



Rys. 8. Wpływ ilości NS na wytrzymałość na ściskanie betonów po 3, 7, 28 i 60 dniach dojrzewania [24]

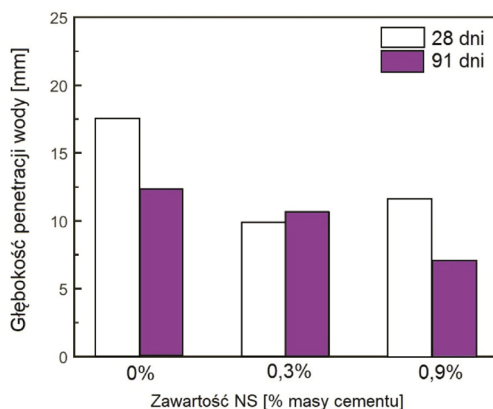
W większości badań optymalna zawartość NS w spoiwie cementowym dla uzyskania maksymalnego wzmocnienia wytrzymałości, wahała się w granicach 2–5%. Istnieją także takie badania, w których zastosowano skutecznie do 10% nanokrzemionki w kompozycie [40–42].

Średnica nanostruktur ma większy wpływ w początkowym etapie dojrzewania betonu, im mniejsza tym obserwowano większy przyrost wytrzymałości na ściskanie [43]. Natomiast przy wydłużonym czasie dojrzewania np. 90 dni większe średnice nanostruktur (ok. 80 nm) dawały większy przyrost wytrzymałości betonu niż struktury drobne (15 nm) [44]. Przy niskiej zawartości NS w spoiwie (poniżej 1%) bardziej skuteczne w podwyższeniu wytrzymałości okazały się nanostruktury o większych średnicach [45].

### 3.2.2. Wpływ NS na trwałość

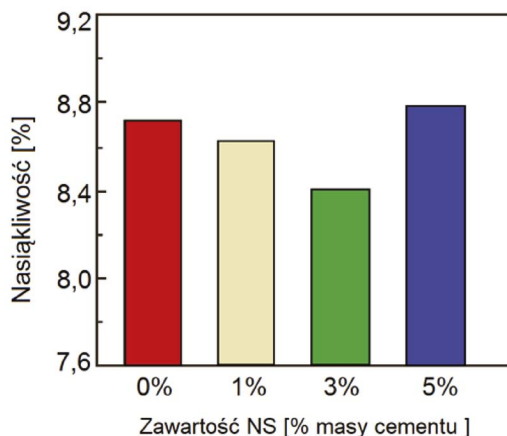
Wpływ NS na zmniejszenie porowatości matrycy cementowej znajduje swoje odzwierciedlenie w kształtowaniu cech użytkowych zapraw i betonów cementowych jak: nasiąkliwość, wodoprzepuszczalność, sorpcyjność czy mrozoodporność.

Badania porowatości i przepuszczalności betonów [46] wykazały, że nawet niewielka ilość NS (1–2% względem masy cementu) pozwala na zmniejszenie względnej przepuszczalności oraz zmniejszenie średnicy porów. Wyniki badań [47] potwierdzają, że nawet niewielka ilość nanomateriału może istotnie wpłynąć na poprawę wodoprzepuszczalności betonu (rys. 9). Zaobserwowano, że modyfikacja betonu NS pozwala na zmniejszenie głębokości penetracji wody w betonie (po 28 dniach dojrzewania) z 17 mm (dla betonu kontrolnego) do 10 i 12 mm (dla próbek o zawartości 0,3 i 0,9% NS względem masy cementu). Pozytywny wpływ nanokrzemionki na zmniejszenie głębokości penetracji wody widoczny był także w betonach po 91 dniach dojrzewania.



Rys. 9. Wpływ zawartości nanokrzemionki w betonie na głębokość penetracji wody [47]

Mohseni i inni [48] zaobserwowali, że zastosowanie domieszki nanokrzemionki w ilości do 3% (masy cementu) przyczyniło się do zmniejszenia nasiąkliwości zapraw z 8,7% (zaprawa kontrolna) do 8,4%. Natomiast przekroczenie tzw. optymalnej ilości nanomateriału powodować może częściową redukcję pozytywnego wpływu nanomateriału bądź nawet pogorszenie danej właściwości (rys. 10).



Rys. 10. Wpływ zawartości NS na nasiąkliwość zapraw cementowych [48]

Domieszka NS wpływa pozytywnie na mrozoodporność betonu. Jak wynika z badań [49] utrata wytrzymałości na ściskanie próbek betonowych po 50, 150 i 300 cyklach zamrażania i rozmrażania zmniejsza się odpowiednio wraz z włączeniem NS, a beton zawierający 5% nanocząstek miał największą mrozoodporność, o 83% większą niż beton niemodyfikowany.

Domieszka NS wpływa również pozytywnie na właściwości mechaniczne i strukturę kompozytów cementowych w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury. Nanokrzemionka poprawia stabilność chemiczną fazy C-S-H oraz zwiększa ilości fazy C-S-H o wysokiej gęstości w zaczynie cementowym [50, 51]. Szczególnie jest on widoczny

w zakresie temperatury 200-400°C. NS znacznie redukuje zarysowanie matrycy w tych temperaturach, co wpływa na wzrost szczelności i wytrzymałość kompozytu. Duże znaczenie w kształtowaniu trwałości i cech mechanicznych kompozytów cementowych modyfikowanych NS ma sposób aplikacji nanodomieszki do kompozytu [52].

## 4. Wnioski

Analizę wpływu nanokrzemionki na właściwości betonów i zapraw cementowych przeprowadzono w oparciu o przegląd 52 pozycji literatury i badania własne. Na tej podstawie sformułowano następujące wnioski ogólne:

1. Dodatek NS zmniejsza urabialność świeżych zapraw i mieszanek betonowych. W przypadku zastosowania większej ilości NS konieczne jest zastosowanie domieszki silnie redukującej wodę w celu uzyskania niezbędnej urabialności.
2. Domieszka NS wpływa na proces wiązania cementu. Wydłuża znacznie początkowy jak i końcowy czas wiązania.
3. Zastosowanie NS jako zamiennika cementu poprawia wytrzymałość na ściskanie betonów cementowych, jednak wykazują badania przy ilościach NS powyżej 5% masy cementu efekt poprawy wytrzymałości może zanikać. Ilość i wielkość zastosowanych nanocząstek NS ma wielki wpływ na kształtowanie wytrzymałości na ściskanie kompozytów cementowych.
4. Dodatek NS poprawia trwałość badanych kompozytów. Wpływa pozytywnie na nasiąkliwość, wodoodporność, mrozoodporność i trwałość kompozytu w warunkach oddziaływania wysokiej temperatury.
5. Na podstawie przeglądu wyników badan można przyjąć, że optymalna zawartość NS w stosunku do masy cementu w celu uzyskania pożądanych właściwości kompozytu nie powinna przekraczać 5% masy spoiwa.

**Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego nr DEC- 2014/13/ B / ST8 / 03875 (OPUS 7)**

## Literatura

- [1] Jankowska E. Nanoobiekty w środowisku pracy. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy. 2011, Vol. 70, Nr 4, str. 7–20.
- [2] ISO/TS 27687 (2008) Nanotechnologies – Terminology and definitions for nano-objects – Nanoparticle, nanofibre and nanoplate.
- [3] ISO/TS 80004-1:2015 Nanotechnologies -- Vocabulary -- Part 1: Core terms
- [4] StatNano Annual Report 2017, StatNano Publications, March 2018, 163 str.
- [5] Vazinram F., Jalal M, Foroushani MY. Effect of nano ZnO<sub>2</sub> and lime water curing on strength and water absorption of concrete, International Journal of Materials Production and Technology. 2015, Vol. 50 (3–4) str. 356–365.
- [6] Ismeal R, Silva JV. , Carmo R.N.F. Influence of nano-SiO<sub>2</sub> and nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additions on steel-to-concrete bonding, Construction and Building Materials 2016, Vol. 125, str. 1080–1092.
- [7] M.O.G.P. Braganca, K.F. Portella K.F. , Bonato M.M. Performance of Portland cement concretes with 1% nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> addition: electrochemical stability under chloride and sulfate environments, Constr. Build. Mater. 117 (2016) 152–162.
- [8] Sikora P., Horszczaruk E., Cendrowski K., Mijowska E. The influence of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on the micro-

- structure and mechanical properties of cementitious composites, *Nanoscale Research Letters*, 2016, No. 11 s. 1-9.
- [9] Supit S.W.M.F., Shaikh U.A. Effect of nano-CaCO<sub>3</sub> on compressive strength development of high volume fly ash mortars and concretes, *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2014, Vol. 12 (3) s. 178–186.
- [10] Khaloo, Mobini M.H., Hosseini P. Influence of different types of nano-SiO<sub>2</sub> particles on properties of high-performance concrete, *Construction and Building Materials*, 2016, Vol. 113, str.188–201.
- [11] Dębińska E. Wpływ nanokrzemionki na parametry mechaniczne kamienia cementowego *Nafta i Gaz* 2014, nr 4, str. 229-235.
- [12] Bergna H.: In *The Colloid Chemistry of Silica*, *Advances in Chemistry*. American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
- [13] Cendrowski K., Sikora P., Horszczaruk E., Mijowska E.: Waste-free synthesis of silica nanospheres and silica nanocoatings from recycled ethanol–ammonium solution, *Chemical Papers*, 2017, Vol. 71(4) s. 841–848.
- [14] Shakhmenko G., Juhnevcia I, Korjakins A. Influence of sol–gel nanosilica on hardening processes and physically-mechanical properties of cement paste. *Procedia Engineering* 2013, Vol. 57, str. 013–1021.
- [15] Singh L.P., Goel A., Bhattacharyya S.K., Ahalawat S., Sharma U., Mishra G., Effect of morphology and dispersibility of silica nanoparticles on the mechanical behaviour of cement mortar. *International Journal of Concrete Structures and Materials* 2015, Vol. 9(2), str. 207–217.
- [16] Singh LP, Agarwal SK, Bhattacharyya SK, Sharma U, Ahalawat S. Preparation of silica nanoparticles and its beneficial role in cementitious materials. *Nanomater Nanotechnol* 2001, Vol. 1(10), str. 44–51.
- [17] Oertel T, Hutter F, Helbig U, SEXTL. Amorphous silica in ultra-high performance concrete: first hour of hydration. *Cement and Concrete Research*, 2014, Vol. 58, str. 131–142
- [18] Oertel T, Helbig U, Hutter F, Kletti H, SEXTL G. Influence of amorphous silica on the hydration in ultra-high performance concrete. *Cement and Concrete Research*, 2014, Vol. 58, str. 121–130.
- [19] Land G, Stephan D. Controlling cement hydration with nanoparticles. *Cement and Concrete Composites*, 2015, Vol. 57, str. 64–67
- [20] Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Mijowska S., Sikora P.: The influence of nanosilica with different morphology on the mechanical properties of cement mortars. *Cement Wapno Beton*, 2013, No. 1, str. 24-32.
- [21] Lim H.M. et al. Comparative Study of Various Preparation Methods of Colloidal Silica. *Engineering*, 2010, No. 2, str. 998-1005.
- [22] Quercia G., Lazaro A., Geus J.W., Brouwers H.J.H. Characterization of morphology and texture of several amorphous nano-silica particles used in concrete, *Cement and Concrete Composition*, 2013, Vol. 44, str. 77–92.
- [23] Supit S.M.W., Shaikh F.U.A. Durability properties of high volume fly ash concrete containing nano-silica, *Material and Structures* 2015, Vol. 48, str. 2431–2445.
- [24] Zhang P., Zhao Y.N, Li Q.F., Zhang T.H., Wang P. Mechanical properties of fly ash concrete composite reinforced with nano-SiO<sub>2</sub> and steel fiber, *Current Science*, 2014, Vol. 106 (11), str. 1529–1537.
- [25] Bahadori H., Hosseini P. Reduction of cement consumption by the aid of silica nano-particles (investigation on concrete properties). *Journal of Civil Engineering and Management*, 2012, Vol. 18, str. 416–425.
- [26] Senff L., Hotza D., Repette W.L., Ferreira V.M., Labrincha J.A.: Mortars with nano-SiO<sub>2</sub> and micro-SiO<sub>2</sub> investigated by experimental design. *Construction and Building Materials*, 2010, Vol. 24, s. 1432-1437.
- [27] Senff L., Labrincha J.A., Ferreira V.M., Hotza D., Repette W.L.: Effect of nano-silica on rheology and fresh properties of cement pastes and mortars. *Construction and Building Materials*, 2009, Vol. 23, str. 2487-2491.
- [28] Silvestre J., Silvestre N., de Brito J.: Review on concrete nanotechnology, *European Journal of Environmental and Civil Engineering*, 2016, Vol. 20 str. 455-485.
- [29] Quercia Bianchi G., Application of nano-silica in concrete, *rozprawa doktorska*, TU Eindhoven, Holandia, 2014.
- [30] Björnström J., Martinelli A., Matic A., Borjesson L., Panas I.: Accelerating effects of colloidal nano silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement. *Chemical Physics Letters* 392/(2004), s. 242-248.
- [31] Qing Y., Zenan Z., Deyu K., Rongshen Ch.: Influence of nano-SiO<sub>2</sub> addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Construction and Building Materials*, 2007, Vol. 21, str. 539-545.
- [32] Ji T.: Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>. *Cement and Concrete Research*, 2005, Vol. 35, str. 1943-1947.
- [32] Jon B.: An analysis of the use of nano silica to alkali-silica reaction in concrete, *rozprawa doktorska*, Stevens Institute of Technology (New Jersey, USA), 2015.

- [33] Givi A.N, Rashid S.A, Aziz F.N.A., Salleh M.A.M. Investigations on the development of the permeability properties of binary blended concrete with nano-SiO<sub>2</sub> particles, *Journal of Compositions Materials*, 2011, Vol. 45 (19) str.1931–1938.
- [34] Wang L., Zheng D., Zhang S., Cui H., Li D. Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> on the Hydration and Microstructure of Portland Cement. *Nanomaterials*, 2016, Vol. 6(12) str. :241.
- [35] Land G., Stephan D. The influence of nano-silica on the hydration of ordinary Portland cement. *Journal of Material Science*, 2012, Vol. 47, str.1011–1017.
- [36] Heikal M., Ali A.I., Ismail M.N., Awad S., Ibrahim N.S.: Behavior of composite cement pastes containing silica nano-particles at elevated temperature. *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 70/ s. 339–350.
- [37] Salemi N., Behfarnia K. Effect of nano-particles on durability of fiberreinforced concrete pavement, *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 48, str. 934–941.
- [38] Wang B., Influence of nano-SiO<sub>2</sub> on the strength of high performance concrete, *Materials Science Forum*, 2011, Vol. 686, str. 432–437.
- [39] Li G. Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub>, *Cement and Concrete Research*, 2004, Vol. 34, str. 1043–1049.
- [40] Zhang M.H., Islam J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag, *Construction and Building Materials* 2012, Vol. 29, str. 573–580.
- [41] Bolhassani M., Samani M.: Consequences of colloidal nanosilica specific surface on its performance in concrete, *Advances in Civil Engineering Materials*, 2015, Vol. 4, str.1–14.
- [42] Sikora P., Łukowski P., Cendrowski K., Horszczaruk E., Mijowska E.: The effect of nanosilica on the mechanical properties of polymer-cement composites (PCC), *Procedia Engineering*, 2015, Vol. 108, str. 139-145.
- [43] Heidari A, Tavakoli D. A study of the mechanical properties of ground ceramic powder concrete incorporating nano-SiO<sub>2</sub> particles, *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 38, str. 255–264.
- [44] Givi A.N, Rashid S.A, Aziz F.N.A., Salleh M.A.M. Experimental investigation of the size effect of SiO<sub>2</sub> nano-particles on the mechanical properties of binary blended concrete, *Composites: Part B-Eng.*, 2010, Vol. 41, str. 673–677.
- [45] Gopinath S. et. all. Maheswaran, Effect of nano silica on mechanical properties and durability of normal strength concrete, *Archives of Civil. Engineering*, 2012, Vol. 58 (4) str. 433–444.
- [46] Lin K.L, Chang W.C., Lin D.F., Luo H.L., Tsai M.C.: Effects of nano-SiO<sub>2</sub> and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar, *Journal of Environmental Management*, 2008, Vol. 88, str. 708-714.
- [47] Du H., Du S., Liu X.: Durability performances of concrete with nano-silica, *Construction and Building Materials*, 2014, Vol. 73, str. 705–712.
- [48] Mohseni E., Miyandehi B.M., Yang J., Yazdi M.A.: Single and combined effects of nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and nano-TiO<sub>2</sub> on the mechanical, rheological and durability properties of self-compacting mortar containing fly ash, *Construction and Building Materials*, 2015, Vol. 84, str. 331–340.
- [49] Salemi N. , Behfarnia K. Effect of nano-particles on durability of fiberreinforced concrete pavement, *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 48, str. 934–941.
- [50] Mondal P., Shah S., Marks L.D., Gaitero J.J.: Comparative study of the effect of microsilica and nano-silica in concrete. *Transportation Research Record*, 2010, Vol. 2141, s. 6-9.
- [51] Horszczaruk E., Baranowska J., Jedrzejewski R., Sikora P., Cedrowski K., Mijowska E. Properties of Cement Composites Modified with Silica-magnetite Nanostructures. *Procedia Engineering* 2017, Vol. 196, s. 105-112.
- [52] Horszczaruk E., Mijowska E., Cendrowski K., Sikora P. Influence of the new method of nanosilica addition on the mechanical properties of cement mortars. *Cement Wapno-Beton* 2014;nr. 5, str. 308-316.

