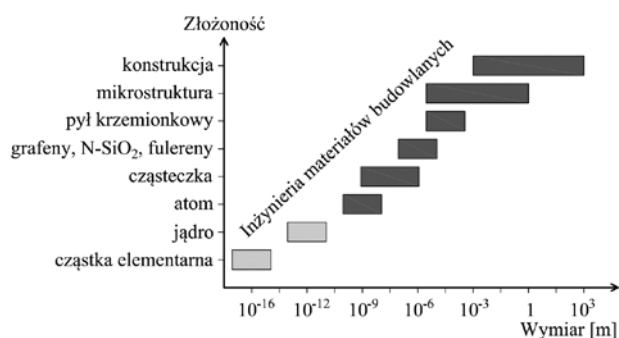


# Próby modyfikacji betonu nanododatkami w świetle literatury i badań własnych

Prof. dr hab. inż. Jerzy Hoła, mgr inż. Paweł Niewiadomski,  
Wydział Budownictwa Lądowego i Wodnego, Politechnika Wrocławska

## 1. Wprowadzenie

Beton jest obecnie jednym z najpowszechniejszych materiałów stosowanych w budownictwie od ponad 100 lat. Pomimo tego ciągle podejmowane są nowe badania mające na celu doskonalenie jego składu, w tym z uwzględnieniem zasad zrównoważonego rozwoju, w celu uzyskania przez to tworzywo coraz lepszych parametrów fizycznych i mechanicznych. Jednym z kierunków takich badań są modyfikacje składu betonu różnego rodzaju dodatkami, czego przykładem może być stosowanie pyłu krzemionkowego, o wymiarze mikro, jako częściowego zamiennika cementu [5]. Od niedawna podejmowane są próby modyfikacji składu betonu nanocząstkami [2, 4, 10]. Stało się to możliwe dzięki rozwojowi inżynierii materiałów budowlanych (rys. 1) oraz osiągnięciom nanotechnologii [2]. W udoskonalaniu składu betonu, poprzez stosowanie do jego wykonania składników o coraz to większej powierzchni właściwej (rys. 2), upatruje się pozytywnego wpływu w kształtowaniu struktury tego konstrukcyjnego tworzywa. W nanododatkach, ze względu na ich unikatowe właściwości, upatruje się możliwości poprawy wielu cech betonu skutkujących zwiększeniem trwałości.

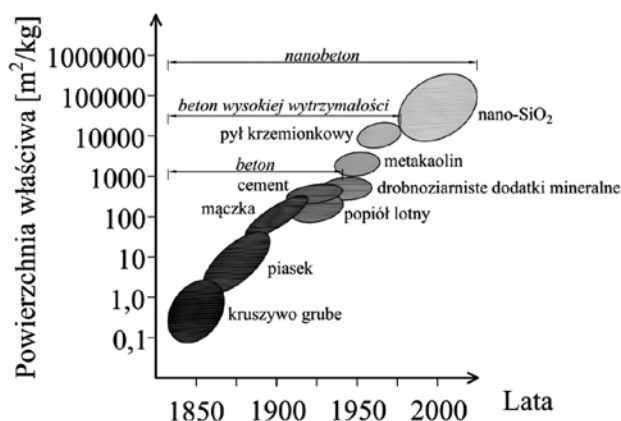


**Rys. 1.** Rozwój inżynierii materiałów budowlanych w rozumieniu złożoność – wymiar [4]

W niniejszej pracy autorzy dokonali przeglądu literaturowego i krytycznej analizy dotychczasowych rezultatów badań dotyczących modyfikacji betonu nanocząstkami. Wykazano, między innymi, że betony z dodatkiem nanocząstek nie były do tej pory systematycznie badane. Niepełna jest wiedza w odniesieniu do rodzaju i liczby nanocząstek, których zastosowanie jest jednoznacznie pozytywne w rozumieniu poprawy cech betonu. Kompletny brak jest w literaturze badań dotyczących modyfikacji nanododatkami składu betonu samozagęszczającego się, a przecież beton ten chociażby ze względu na brak konieczności mechanicznego zagęszczenia mieszanki betonowej jest coraz powszechniej stosowany w budownictwie. Biorąc powyższe pod uwagę, autorzy starając się przynajmniej częściowo wypełnić tę lukę w literaturze, zamieścili w niniejszej pracy rezultaty badań własnych betonu samozagęszczającego się o składzie modyfikowanym wybranymi nanododatkami.

## 2. Literaturowy przegląd badań

Z dokonanego przeglądu rezultatów badań dotyczących modyfikacji kompozytów wykonanych na bazie cementu dodatkami o bardzo drobnych ziarnach, nieprzekraczających wielkości 100 nm ( $10^{-9}$  m) [14] wynika, że podejmowane są próby



**Rys. 2.** Wzrost powierzchni właściwej składników używanych do wykonania betonu na przestrzeni czasu [4]

**Tabela 1.** Ogólne zestawienie obrazujące dotychczasowe badania cech betonu zawierającego w swoim składzie nanocząstki („+” - cecha badana, „-” - cecha niebadana) [23]

Badana cecha betonu	Rodzaj nanocząstek						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	TiO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Urabialność mieszanki betonowej	+	+	-	-	-	-	+
Porowatość	+	+	+	+	+	-	+
Nasiąkliwość	-	-	-	-	-	+	+
Wodoszczelność	-	-	-	-	-	-	-
Mrozoodporność	-	-	-	-	-	-	-
Dyfraktometria rentgenowska	+	+	-	-	+	-	+
Kalorymetria	+	+	+	-	-	-	-
Wytrzymałość na ściskanie	+	+	+	+	-	+	+
Wytrzymałość na rozciąganie	+	-	-	-	-	+	+
Wytrzymałość na zginanie	+	+	-	-	+	+	+
Odporność na ścieranie	+	+	-	-	-	-	-
Twardość	+	-	-	-	-	-	+
Parametry mechaniki pęknięcia	-	-	-	-	-	-	-
Poziom naprężeń inicjujących pęknięcie i krytycznych	-	-	-	-	-	-	-

**Tabela 2.** Wpływ danego rodzaju nanocząstek na urabialność mieszanki betonowej i na wybrane cechy fizyczne i mechaniczne stwardniałego betonu („-” – brak badań) [23]

Badana cecha betonu	Rodzaj nanocząstek						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	TiO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Liczba nanocząstek w składzie betonu w stosunku do wagi cementu [%]						
	0,2–12	0,5–4,0	1–5	1–5	1–4	0,5–10	0,5–2
Urabialność mieszanki	Pogorszenie	Pogorszenie	-	-	-	-	Pogorszenie
Porowatość	-20%	-35%	-20%	-15%	-50%	-	-50%
Nasiąkliwość	-	-	-	-	-	-400%	-60%
Mrozoodporność	-	-	-	-	-	-	-
Wytrzymałość na ściskanie	+170%	+15%	+50%	+65%	-	+55%	+10%
Wytrzymałość na rozciąganie	+25%	-	-	-	-	+50%	+50%
Wytrzymałość na zginanie	+30%	+55%	-	-	+45%	+50%	+50%
Odporność na ścieranie	+30%	+30%	-	-	-	-	-

wykorzystania do tego celu przede wszystkim: nano-SiO<sub>2</sub>, nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, nano-CuO, nano-TiO<sub>2</sub>, nano-ZnO<sub>2</sub>, nano-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz nano-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1, 3, 8, 12, 13, 15–22, 25, 26]. Zainteresowanie wyżej wymienionymi nanomateriałami w kontekście ich zastosowania jako dodatku do betonu potwierdza praca [28]. Dotychczas nanocząstki dodawane były do mieszanki betonowej w postaci suchego nanoproszku [19], rzadziej zawiesiny wodnej [12]. Większość prac prezentuje rezultaty badań jedynie wybranych cech fizycznych i mechanicznych stwardniałego betonu. Ogólne zestawienie badanych i niebadanych cech betonu, zawierającego w swoim składzie najczęściej stosowane nanocząstki, przedstawia tabela 1. Z przeprowadzonego przeglądu literatury wynika ponadto, że dotychczas podejmowane były próby modyfikowania składu betonu różną liczbą nanocząstek zawierającą się w stosunkowo szerokim przedziale od 0,2% aż do 12% wagowej ilości cementu, co ilustruje tabela 2 [23]. W większości

prac sygnalizowane jest jednak, że optymalna liczba nanocząstek wynosi od 0,5% do 4–5% wagi cementu [1, 3, 8, 12, 13, 15–22, 25, 26].

W tabeli 2 zebrano dostępne rezultaty badań pokazujące, jaki wpływ na urabialność mieszanki betonowej i na wybrane cechy fizyczne i mechaniczne stwardniałego betonu ma różna liczba danego rodzaju nanocząstek, w stosunku do betonu wyjściowego nie zawierającego nanocząstek [23]. Z tabeli tej wynika, że urabialność mieszanki betonowej badana była sporadycznie oraz, że obecność nanocząstek w jej składzie pogarsza tę cechę [22].

Z tabeli 2 wynika także, że maleje całkowita porowatość stwardniałego betonu modyfikowanego nanocząstkami. W pracach [19, 21] podano, że zmniejszenie porowatości zależy od liczby nanocząstek zawartych w składzie betonu. Można na tej podstawie wnioskować, że struktura betonu

zawierającego nanocząstki powinna być bardziej zwarta i upakowana w stosunku do struktury betonu niezawierającego w swoim składzie nanocząstek. Należy przypuszczać, że może to mieć pozytywne przełożenie na zmniejszenie nasiąkliwości, zwiększenie wodoszczelności i na poprawę mrozoodporności betonu, chociaż na razie brak jest badań potwierdzających to przypuszczenie.

Z tabeli 2 wynika też, że betony modyfikowane nanocząstkami charakteryzują się wzrostem wartości cech mechanicznych, w porównaniu z betonem referencyjnym, niezawierającym w swoim składzie nanocząstek [1, 3, 7, 8, 12, 13, 15–22, 25, 26]. Dzieje się tak między innymi na skutek dużej reaktywności chemicznej nanocząstek, które pozytywnie przyczyniają się do tworzenia fazy C-S-H, będącej najważniejszym produktem hydratacji cementu i która to faza ma decydujące znaczenie w kształtowaniu właściwości mechanicznych stwardniałego betonu [13].

Warto także wspomnieć o próbach wykorzystania nanocząstek do tzw. nanomonitoringu kompozytów betonowych. Jak podano na przykład w [12], elementy wykonane z zaprawy cementowej z dodatkiem nano- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cechują się zdolnością do monitorowania własnych naprężeń w sprężystym i niesprężystym zakresie, co można obserwować na podstawie zmian pomiaru oporu elektrycznego w trakcie ich obciążania.

Z kolei dodatek nanoproszku  $\text{TiO}_2$ , ze względu na właściwości fotokatalityczne, przeciwdziała gromadzeniu się kurzu, brudu i rozwoju grzybów na powierzchni elementów betonowych wykonanych z jego użyciem [9]. Ten sam nanododatek może być także wykorzystywany w budownictwie drogowym jako składnik do budowy nawierzchni betonowych. Dodatek ten, dzięki swoim właściwościom czyni je jaśniejszymi, przez co podnosi bezpieczeństwo użytkowania nawierzchni [11].

Z przeprowadzonego rozpoznania literaturowego wynika jednoznacznie, że brakuje w literaturze pełniejszych badań pokazujących, jaki rodzaj i jaka liczba nanocząstek jest optymalna z uwagi na kształtowanie się wartości poszczególnych cech fizycznych i mechanicznych wykonanego z ich użyciem betonu, w tym zwłaszcza betonu samozagęszczającego się. Brak jest także badań w zakresie oceny optymalnego sposobu dozowania nanocząstek do mieszanki betonowej, wykluczającego tworzenie się z ich udziałem ewentualnych konglomeratów. Szczątkowa jest wiedza na temat wpływu nanocząstek na twardość betonu, na parametry opisujące mechanikę pękania oraz na przebieg procesu niszczenia ścisłanego betonu. Z myślą o podwyższeniu trwałości betonu i bezpieczeństwa użytkowania konstrukcji podlegających na przykład cyklicznemu zamrażaniu i odmrażaniu, obciążeniom wielokrotnie zmiennym, przeciążeniom, brak tych badań utrudnia świadome kształtowanie struktury betonu z udziałem nanocząstek.



Rys. 3. Przykładowy widok nano- $\text{SiO}_2$  w postaci proszku

### 3. Badania własne

Badaniom własnym poddano kilkanaście serii betonu samozagęszczającego się. Badania obejmowały: cechy reologiczne wykonanych mieszanek betonowych w postaci maksymalnej średnicy rozplywu oraz czasu rozplywu, cechę fizyczną stwardniałego betonu samozagęszczającego się w postaci porowatości w zadanym zakresie wielkości porów przy wykorzystaniu techniki porozymetrii rtęciowej, cechy mechaniczne stwardniałego betonu w tym wytrzymałość na ściskanie po 28 i 90 dniach dojrzewania oraz twardość przy wykorzystaniu techniki nanoindentacji.

Do wykonania mieszanek betonu samozagęszczającego się przeznaczonych do badań wykorzystano następujące składniki: cement portlandzki CEM I 52,5R, superplastyfikatory Glenium Sky 600 o gęstości  $1,06 \text{ g/cm}^3$  w ilości 4% wagi cementu, kruszywo granitowe o średniej gęstości  $2,67 \text{ g/cm}^3$  o frakcjach 10–5, 5–2, 2–1, 1,2–0,5, 0,6–0,1 mm i frakcji o wielkości ziaren  $< 0,1 \text{ mm}$  pełniące rolę drobnego wypełniacza oraz wodę wodociągową. Zastosowanym dodatkiem były trzy rodzaje nanocząstek w postaci proszku, mianowicie:  $\text{SiO}_2$  (wielkość cząstek 10–20 nm) w ilości 0,5%, 2,0% i 4,0% wagi cementu,  $\text{TiO}_2$  (wielkość cząstek  $< 25 \text{ nm}$ ) w ilości 0,5%, 2,0% i 4,0% wagi cementu oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (wielkość cząstek  $< 50 \text{ nm}$ ) w ilości 0,5%, 1,0%, 2,0% i 3,0% wagi cementu. Wskaźnik w/c dla projektowanych mieszanek betonowych wynosił 0,42. Widok nano- $\text{SiO}_2$  w postaci proszku pokazano na rysunku 3.

Z podanych wyżej składników zaprojektowano i wykonano łącznie 11 mieszanek betonu samozagęszczającego się. Jedna mieszanka została przygotowana bez nanododatku jako mieszanka referencyjna. Zestawienie składów wszystkich zaprojektowanych mieszanek, w przeliczeniu na  $1 \text{ m}^3$ , przedstawiono w tabeli 3. Mieszankom przypisano symbole od S1 do S11. Analogiczne symbole przypisano też wykonanym z tych mieszanek seriom betonu.

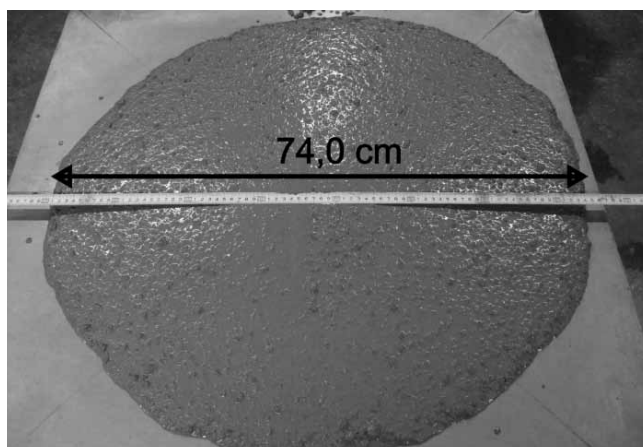
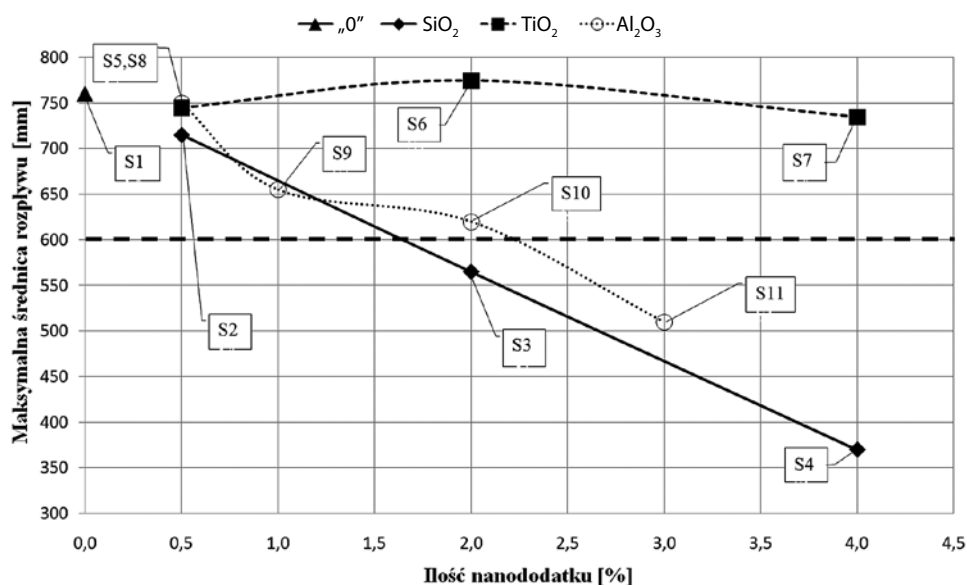
Homogenizację każdej mieszanki przeprowadzono w mieszarce mechanicznej w dwóch etapach. Najpierw przez 2 minuty

**Tabela 3.** Zestawienie składów zaprojektowanych mieszanek betonu samozagęszczającego się, w przeliczeniu na 1m<sup>3</sup>

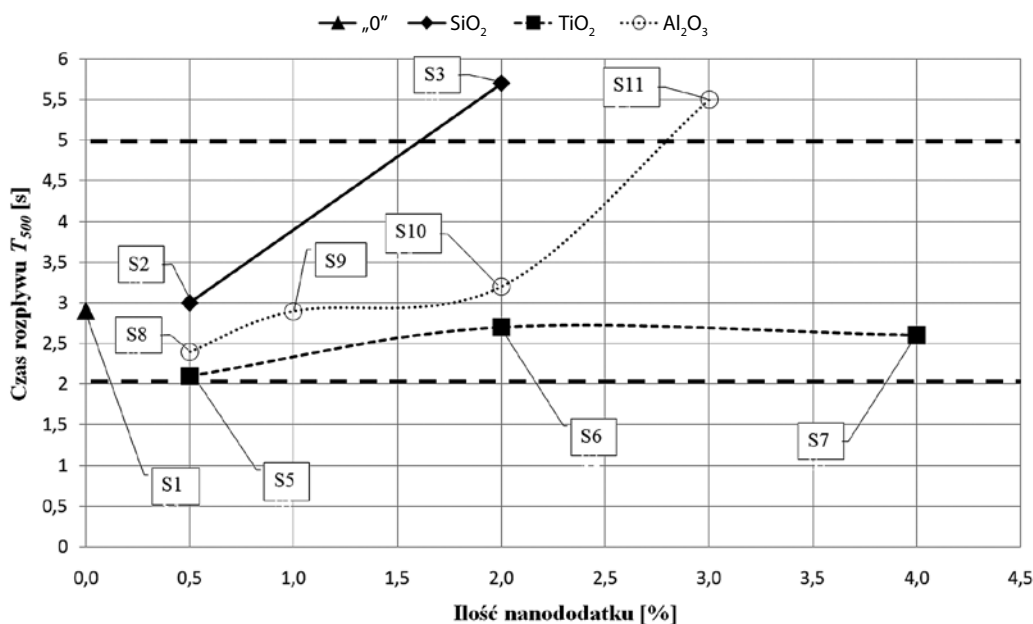
Oznaczenie mieszanek betonowych	Składniki					
	Nanododatek i jego ilość	Cement	Kruszywo	Woda	Nanododatek	SP
	[%]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]	[kg]
S1	-	460,0	1640,0	193,2	-	18,4
S2	SiO <sub>2</sub> – 0,5%	457,7	1640,0	193,2	2,3	18,4
S3	SiO <sub>2</sub> – 2,0%	450,8	1640,0	193,2	9,2	18,4
S4	SiO <sub>2</sub> – 4,0%	441,6	1640,0	193,2	18,4	18,4
S5	TiO <sub>2</sub> – 0,5%	457,7	1640,0	193,2	2,3	18,4
S6	TiO <sub>2</sub> – 2,0%	450,8	1640,0	193,2	9,2	18,4
S7	TiO <sub>2</sub> – 4,0%	441,6	1640,0	193,2	18,4	18,4
S8	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 0,5%	457,7	1640,0	193,2	2,3	18,4
S9	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 1,0%	455,4	1640,0	193,2	4,6	18,4
S10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 2,0%	450,8	1640,0	193,2	9,2	18,4
S11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 3,0%	446,2	1640,0	193,2	13,8	18,4

mieszano cement z kruszywem oraz dodatkiem nanocząstek. Następnie po dodaniu wody połączonej uprzednio z superplastyfikatorem całość mieszano przez kolejne 2 minuty. Cechy reologiczne mieszanek betonu samozagęszczającego się badano za pomocą stożka Abramsa. Mierzonymi parametrami były maksymalna średnica rozplywu mieszanki oraz czas rozplywu  $T_{500}$  w trakcie którego wydobywająca się ze stożka mieszanka osiągnie rozplyw o średnicy 500 mm. Przykładowy rezultat pomiaru maksymalnej średnicy rozplywu dla mieszanki S2 pokazano na rysunku 4.

Wyniki badań cech reologicznych wszystkich 11 mieszanek betonu samozagęszczającego się zaprezentowano na rysunku 5, na którym przedstawiona została ich maksymalna średnica rozplywu i na rysunku 6, na którym podano czas rozplywu. Należy zauważyć, że dodatek nanocząstek

**Rys. 4.** Pomiar maksymalnej średnicy rozplywu mieszanki betonowej S2**Rys. 5.** Maksymalna średnica rozplywu D badanych mieszanek betonu samozagęszczającego się wykonanych z różną ilością dodatku nanocząstek SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>





**Rys. 6.** Czas rozplywu  $T_{500}$  badanych mieszanek betonu samozagęszczającego się wykonanych z różną ilością dodatku nanocząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$



**Rys. 7.** Widok porozymetru rtęciowego AutoPore 9220 [29]

$\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wyraźnie pogarsza płynność badanych mieszanek ocenianych na podstawie pomiaru maksymalnej średnicy rozplywu oraz czasu rozplywu  $T_{500}$ . Można to tłumaczyć dużą powierzchnią właściwą nanocząstek, a co za tym idzie ich dużą wodożądnością [14] oraz wysoką reaktywnością chemiczną, przejawiającą się na przykład w reakcji pucolanowej. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że dodatek nanocząstek  $\text{SiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  może być stosowany w betonach samozagęszczających się, ale w ograniczonej ilości, nie przekraczającej 2% wagi cementu. Natomiast wpływ dodatku nanocząstek  $\text{TiO}_2$  w ilości do 4% wagi cementu na przebadane właściwości reologiczne mieszanek betonu samozagęszczającego się jest znikomy. Należy zauważyć, że wszystkie badane mieszanki z wyjątkiem S3, S4 i S11 spełniły wymagania dla betonu samozagęszczającego się podane w [6], odnoszące się do wymaganej minimalnej średnicy rozplywu mieszanki betonowej, wynoszącej 600 mm oraz czasu rozplywu wynoszącego od 2 do 5 sekund. Warty nadmienia jest fakt, że wszystkie mieszanki charakteryzowały się odpowiednią lepkością oraz brakiem występowania efektu segregacji składników. Określenia porowatości otrzymanych, z zaprojektowanych



**Rys. 8.** Przykładowa próbka betonu przygotowana do badań porowatości metodą porozymetrii rtęciowej

mieszanek betonowych, stwardniałych betonów samozagęszczających się w zakresie wielkości porów od 5 nm do porów o wielkości powyżej 1000 nm dokonano metodą porozymetrii rtęciowej. Na potrzeby badania wykonano serię beleczek o wymiarach  $40 \times 40 \times 160$  mm, w których dokonano po 90 dniach pobrania próbki betonu w postaci odwiertu wykonanego więtłem koronkowym. Procedurę pomiaru porowatości przeprowadzono przy użyciu porozymetru rtęciowego AutoPore 9220 widocznego na rysunku 7, natomiast przykładową próbkę do badań porowatości pokazano na rysunku 8. Wyniki porozymetrycznych badań betonów serii S1–S11 zestawiono w tabeli 4. Otrzymane rezultaty przedstawiono w postaci procentowego udziału porów w betonie według przyjętych przedziałów promieni porów. Z tabeli tej można odczytać, że w zakresie porów o wielkości do 50 nm większość badanych serii betonów modyfikowanych dodatkiem nanocząstek cechuje mniejszy procentowy udział

**Tabela 4.** Procentowy udział porów w badanych betonach samozagęszczających się, w zakresie promieni porów od 5 nm do > 1000 nm [24]

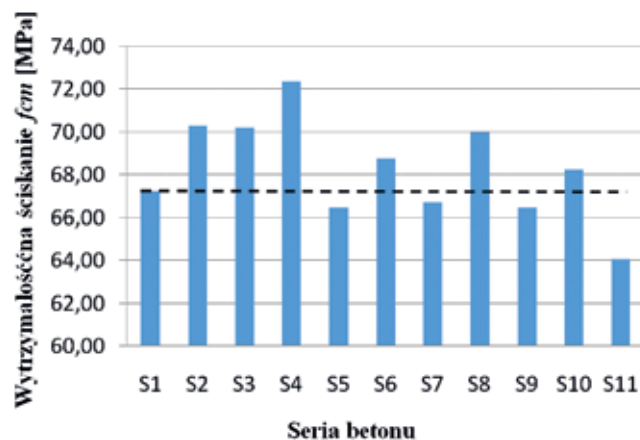
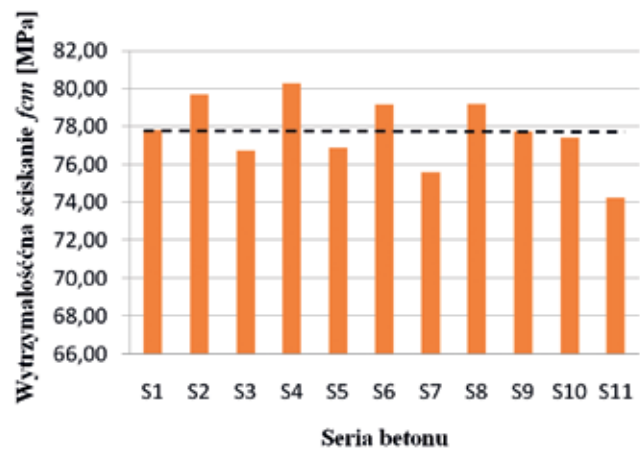
Seria betonu	Zakres wielkości promieni porów									
	5–15 (nm)	15–50 (nm)	50–80 (nm)	80–150 (nm)	150–200 (nm)	200–250 (nm)	25–500 (nm)	500–750 (nm)	750–1000 (nm)	> 1000 (nm)
S1	30,58	36,35	9,57	3,89	0,98	3,29	3,68	1,91	0,44	9,31
S2	33,40	38,98	9,45	3,56	0,65	3,01	3,14	1,74	0,29	5,78
S3	27,89	33,57	10,60	4,36	1,35	3,64	4,42	2,02	0,68	11,47
S4	26,29	32,53	11,03	5,29	2,01	4,45	5,64	2,29	0,71	9,76
S5	30,76	36,90	10,97	4,17	0,99	3,24	3,62	1,84	0,42	7,09
S6	27,93	33,29	10,60	4,36	1,29	3,44	4,19	1,93	0,65	12,31
S7	29,40	34,83	10,65	4,09	1,05	3,19	3,66	1,77	0,52	10,85
S8	30,57	36,55	10,38	3,82	0,81	3,04	3,42	1,69	0,39	9,33
S9	31,03	37,29	11,32	4,18	0,90	3,11	3,28	1,69	0,35	6,84
S10	29,98	36,22	11,41	4,39	1,02	3,26	3,64	1,80	0,42	7,86
S11	29,00	35,04	11,30	4,29	1,24	3,43	3,94	1,84	0,50	9,42

porów w porównaniu do betonu porównawczego serii S1. Jedynie betony serii S2 i S9 oraz nieznacznie serii S5 mają większą liczbę porów w tym zakresie. W pozostałych przedziałach promieni porów trudno jest zaobserwować jednoznaczną zależność odnośnie wpływu użytych do wykonania badanych betonów nanododatki na procentowy spadek udziału porów w rozpatrywanych zakresach. Pełne rezultaty porowatości badanych betonów samozagęszczających się zamieszczono w pracy [24]. Reasumując, można powiedzieć, że uzyskane wyniki, odnoszące się do badanych betonów samozagęszczających się nie w pełni potwierdzają doniesienia literaturowe w kwestii jednoznacznie pozytywnego wpływu nanododatku na porowatość betonów.

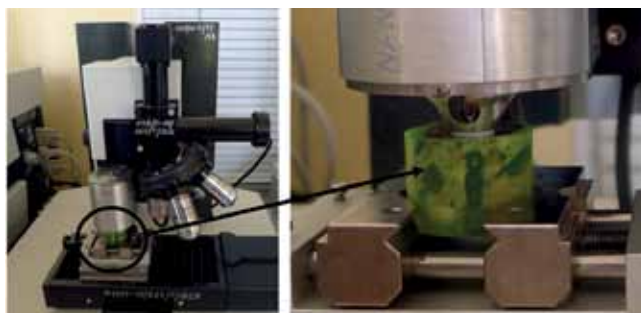
W celu określenia wytrzymałości na ściskanie badanych betonów serii S1–S11, o składzie podanym w tabeli 3, wykonano serie liczące po 6 próbek sześciennych o boku 100 mm. Badania przeprowadzono po 28 i 90 dniach dojrzewania próbek w komorze klimatycznej, w temperaturze powietrza 20°C (±1°C) i wilgotności względnej powietrza 95% (±5%). Wyniki badań po 28 i 90 dniach dojrzewania, przedstawiono odpowiednio na rysunkach 9 i 10.

Analizując uzyskane rezultaty badań wytrzymałości na ściskanie po 28 dniach należy zauważyć, że betony serii S2, S3 i S4 zawierające nanododatek SiO<sub>2</sub> cechują się wyższą wytrzymałością na ściskanie niż beton porównawczy serii S1. Poprawę wytrzymałości zaobserwowano również dla betonu z dodatkiem nano-TiO<sub>2</sub> w ilości 2% (seria S6) oraz nano-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w ilości 0,5% i 2% (serie S8 i S10) wagowej ilości cementu. Z kolei analizując wyniki badań wytrzymałości na ściskanie po 90 dniach, można powiedzieć, że wyższą wytrzymałość na ściskanie uzyskano jedynie dla betonu serii S2, S4, S6 i S8. Na podstawie otrzymanych rezultatów można twierdzić, że dodatek nanocząstek SiO<sub>2</sub> zwiększa wytrzymałość na ściskanie betonu samozagęszczającego się, natomiast w przypadku dodatku nanocząstek TiO<sub>2</sub> i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nie można jednoznacznie wysnuć takiego wniosku. Do przeprowadzenia badań twardości wykorzystano wcześniej przygotowane próbki

w formie beleczek o wymiarach 40x40x160 mm. Wycięto z nich wiertłem koronkowym próbki cylindryczne o średnicy 25 mm i wysokości 20 mm, które następnie zanurzono

**Rys. 9.** Wytrzymałość na ściskanie  $f_{cm}$  badanych betonów samozagęszczających się po 28 dniach dojrzewania**Rys. 10.** Wytrzymałość na ściskanie  $f_{cm}$  badanych betonów samozagęszczających się po 90 dniach dojrzewania

w żywicy epoksydowej w maszynie próżniowej przy ciśnieniu wewnątrz komory wynoszącym 0,07 bara. W celu uniknięcia wpływu efektu brzegowego na otrzymane wyniki próbki wycięto ze środka beleczki. Ostatnim etapem przygotowania próbek było szlifowanie ich powierzchni, aż do uzyskania gładkiej powierzchni. Do badań twardości wykorzystano nanoindenter TTX-NHT z węgelnikiem Berkovicha (rys. 11). Badania próbek betonu wszystkich serii odbywały się w dwóch cyklach obciążenia, przy stałym wzroście siły wynoszącym 40 mN/min, i odciążenia. W trakcie pomiarów nanoindentacji cały czas monitorowano przebieg krzywej przyrostu obciążenia w funkcji czasu w celu wyeliminowania pomiarów, dla których krzywa miałaby nieregularny kształt, co mogło być związane z pęknięciami na powierzchni próbki bądź jej niedostatecznie dobrym wyszlifowaniem. Maksymalna wartość siły, jaką uzyskiwano w trakcie badań, była równa 20 mN. Z powodu dużej niejednorodności badanego materiału jest zalecane, aby dokonać dużej liczby pomiarów twardości, tak aby wyniki można było statystycznie dobrze zinterpretować [27]. Z tego względu każda próbka betonu poddana została minimum 150 pomiarom twardości w obszarze matrycy cementowej, na regularnej siatce o odstępach między odciskami wynoszącym 20  $\mu\text{m}$ . Siatkę zakładało się w co najmniej trzech różnych miejscach na powierzchni badanej próbki. Na potrzeby pomiarów przyjęto dla badanych betonów wartość współczynnika Poissona równą 0,3. Rezultaty badań twardości betonu samozagęszczającego się wszystkich serii, wykonanego z dodatkiem różnej ilości nanocząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , zebrano w tabeli 5. Ze względu na dużą liczbę pomiarów, jak już wcześniej podano, ponad 150 dla każdej próbki, zostały one przedstawione jak wartość oczekiwana i odchylenie standardowe wpisanego rozkładu normalnego w uzyskane wyniki. W tabeli tej wyniki zestawiono tylko z przedziału twardości od 0,23 do 1,85 GPa. Rezultaty te dotyczą głównie twardości uzyskanej dla fazy C-S-H matrycy cementowej. W badaniach pominięto wartości mniejsze od 0,23 GPa, które zostały potraktowane jak



Rys. 11. Widok nanoindentera TTX-NHT i próbki betonowej w trakcie badania twardości

mikropory wypełnione żywicą epoksydową oraz wartości większe od 1,85 GPa, które dotyczą głównie kruszywa bądź niezhydratyzowanych produktów hydratacji cementu. Analizując powyższe wyniki, należy zauważyć, że dodatek nanocząstek spowodował we wszystkich badanych betonach wzrost twardości matrycy cementowej, w stosunku do twardości matrycy betonu referencyjnego nie zawierającego w swoim składzie nanocząstek. Zauważono, że nie ma wyraźnej różnicy w wartościach otrzymanej twardości w zależności od użytego rodzaju nanocząstek. Zaobserwowano natomiast, że wraz ze wzrostem liczby nanocząstek w składzie betonu następuje wzrost wartości twardości badanych betonów. Pewnym wyjątkiem jest tutaj beton serii S5 i S8, dla którego także nastąpił wzrost twardości, ale zdaniem autorów zbyt duży. Mogło to zostać spowodowane niefortunnym wyborem miejsca badania, w którym grubość zaprawy cementowej była nieznaczna, a kruszywo znajdowało się na niewielkiej głębokości od powierzchni.

#### 4. Podsumowanie

Na podstawie przeprowadzonego przeglądu literaturowego można stwierdzić, że obecnie, w wielu laboratoriach na świecie, podejmuje się próby modyfikacji kompozytów cementowych nanododatkami. Dotychczasowe rezultaty tych badań są zachęcające. Jednak do tej pory niepełna jest wiedza między innymi w odniesieniu do rodzaju i liczby nanocząstek, których zastosowanie jest jednoznacznie pozytywne w rozumieniu poprawy cech betonu. Wynika to z faktu, że betony z dodatkiem nanocząstek nie były do tej pory systematycznie badane. Kompletny brak jest w literaturze badań dotyczących modyfikacji nanododatkami betonu samozagęszczającego się, które to tworzywo jest coraz powszechniej stosowane w budownictwie.

Biorąc powyższe stwierdzenia pod uwagę, autorzy starając się przynajmniej częściowo wypełnić lukę w literaturze, przeprowadzili badania własne łącznie 11 serii betonu samozagęszczającego się, modyfikowanego różną liczbą nanocząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Badane były mieszanki betonowe i stwardniały beton. Przeprowadzone badania cech reologicznych mieszanek betonowych wykazały, że w zależności od rodzaju i ilości użytego dodatku nanocząstek,

Tabela 5. Rezultaty badań twardości  $H$  betonu samozagęszczającego się serii S1–S11

Seria betonu	Nanododatek i jego ilość	Twardość $H$	$\sigma_H$
	[%]	[GPa]	[GPa]
S1	-	0,365	0,192
S2	$\text{SiO}_2$ – 0,5%	0,367	0,188
S3	$\text{SiO}_2$ – 2,0%	0,456	0,191
S4	$\text{SiO}_2$ – 4,0%	0,465	0,217
S5	$\text{TiO}_2$ – 0,5%	0,477	0,298
S6	$\text{TiO}_2$ – 2,0%	0,402	0,238
S7	$\text{TiO}_2$ – 4,0%	0,451	0,213
S8	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 0,5%	0,486	0,281
S9	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 1,0%	0,396	0,242
S10	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 2,0%	0,417	0,203
S11	$\text{Al}_2\text{O}_3$ – 3,0%	0,423	0,234



urabialność mieszanki pogarsza się. Z kolei badania porozymetryczne stwardniałego betonu wykazały, że w pewnych zakresach wielkości porów większość badanych serii betonu modyfikowanego dodatkiem nanocząstek cechuje mniejszy udział porów, w porównaniu do betonu referencyjnego, pozbawionego dodatku nanocząstek. Przeprowadzone badania wytrzymałościowe wykazały, że zastosowanie nanocząstek  $\text{SiO}_2$  jako dodatku do betonu samozagęszczającego się w ilości do 4% wagi cementu jednoznacznie korzystnie wpływa zarówno na 28-, jak i 90-dniową wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z betonem referencyjnym. Natomiast na podstawie przeprowadzonych badań twardości techniką nanoindentacji można stwierdzić, że dodatek nanocząstek  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  spowodował wzrost twardości stwardniałego betonu samozagęszczającego się wszystkich badanych serii, w porównaniu do betonu referencyjnego. Symptomatyczne dla badanych betonów jest to, że rodzaj użytego nanododatku nie wpływa istotnie na różnice w otrzymanych wartościach twardości.

Biorąc pod uwagę fakt, że dotychczasowe rezultaty badań, zarówno obce, jak i własne, wskazują na możliwość poprawy niektórych cech fizycznych i mechanicznych betonu modyfikowanego nanododatkami, wydaje się być zasadnym dalsze kontynuowanie badań w tym temacie.

**Artykuł był opublikowany w monografii jubileuszowej „Nowoczesne rozwiązania materiałowe i konstrukcyjne oraz problemy eksploatacyjne dotyczące budownictwa ogólnego i hydrotechnicznego” z okazji jubileuszu 70-lecia urodzin prof. dr. hab. inż. Wiesława Buczkowskiego.**

**Praca zbiorowa pod redakcją dr inż. Anny Szymczak-Graczyk wydana przez: Instytut Budownictwa i Geoinżynierii, Wydział Inżynierii Środowiska i Gospodarki Przestrzennej, Uniwersytet Przyrodniczy w Poznaniu, 2016 rok.**

**Został rozszerzony w wyniku dalszych prac badawczych i opublikowany w: 1. Niewiadomski P., Hoła J., Ćwirzeń A., Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles. Archives of Civil and Mechanical Engineering. 2018, vol.18, no. 3, 877-886.,**

**a następnie podsumowany obronioną rozprawą doktorską 2. Niewiadomski P., Wpływ dodatku wybranych nanocząstek na właściwości betonu samozagęszczającego się. Rozprawa doktorska. Raporty Wydziału Budownictwa Lądowego i Wodnego Politechniki Wrocławskiej. 2019, seria PRE, nr 2, 146 s.**

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Abdoli Yazdi N., Arefi M. R., Mollaahmadi E., Abdollahi Nejad B., To study the effect of adding  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the morphology properties and microstructure of cement mortar, *Life Science Journal*, 8/4, 2011, str. 550–554
- [2] Błaszczyszki T. Z., Gwozdowski B., Wprowadzenie do zagadnień nanotechnologii w budownictwie, *Isolacje* 2/2013, str. 38–41
- [3] Byung-Wan J., Chang-Hyun K., Ghi-Ho T., Jong-Bin P., Characteristics of cement mortar with nano- $\text{SiO}_2$  particles, *Construction and Building Materials* 21/2007, str. 1351–1355
- [4] Czarnecki L., *Nanotechnologia w budownictwie, Przegląd budowlany* 1/2011, str. 40–53
- [5] Dondelowski H., Januszewski M., *Betony cementowe*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 2008
- [6] EFNARC The European Federation of Specialist Construction Chemicals and Concrete Systems, *The European Guidelines for Self-Compacting Concrete. Specification, Production and Use*, 2005
- [7] Gaitero J. J., Campillo I., Guerrero A., Reduction of the calcium leaching rate of cement paste by addition of silica nanoparticles, *Cement and Concrete Research*, 38/2008, str. 1112–1118
- [8] Gaitero J. J., Campillo I., Mondal P., Shah S. P., Small Changes Can Make a Great Difference, *Transportation Research Record*, 2141, 2010, str. 1–5
- [9] Gawlicki M., *Inteligentny SCC, Budownictwo-Technologie-Architektura*, 4/2005, str. 52–55
- [10] Glinicki M. A., *Trwałość betonu w nawierzchniach drogowych*, Instytut Badawczy Dróg i Mostów, Warszawa, 2011, zeszyt 66, str. 260–262
- [11] Guerrini G. L., *Innovative photocatalytic cementitious road materials*, 11<sup>th</sup> International Symposium on Concrete Roads, Oct. 13–15, 2010, Seville
- [12] Hui L., Hui-Gang X., Jie Y., Jin-ping O., A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, *Cement and Concrete Research*, 34/2004, str. 435–438
- [13] Hui L., Hui-Gang X., Jie Y., Jin-ping O., Microstructure of cement mortar with nano-particles, *Composites: Part B*, 35/2004, str. 185–189
- [14] Kurzydowski K., Lewandowska M., *Nanomateriały inżynierskie*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2011
- [15] Nazari A., Wspomagane komputerowo prognozowanie fizycznych właściwości betonu o wysokiej wytrzymałości, zawierającego nanocząstki  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , *Cement Wapno Beton*, 5/2012, str. 265–285
- [16] Nazari A., Khalaj G., Riahi S., Khalaj M. J., The influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the properties of traditional concrete with granulated blastfurnace slag as binder, *Cement Wapno Beton*, 6/2011, str. 311–322
- [17] Nazari A., Riahi S., Abrasion resistance of concrete containing  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles in different curing media, *Energy and Buildings*, 43/2011, str. 2939–2946
- [18] Nazari A., Riahi S., Effects of  $\text{CuO}$  nanoparticles on compressive strength of self-compacting concrete, *Sadhana*, 36/3, 2011, str. 371–391
- [19] Nazari A., Riahi S., The effects of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  nanoparticles on strength assessments and water permeability of concrete in different curing media, *Materials Science and Engineering A*, 528/2011, str. 1173–1182
- [20] Nazari A., Riahi S., The Effects of  $\text{ZnO}_2$  Nanoparticles on Properties of Concrete Using Ground Granulated Blast Furnace Slag as Binder, *Materials Research*, 14/3, 2011, str. 299–306
- [21] Nazari A., Riahi S., Wpływ nanocząstek  $\text{TiO}_2$  na właściwości samozagęszczającego się betonu, *Cement Wapno Beton*, 3/2011, str. 167–181
- [22] Nazari A., Riahi S., Riahi S., Shamekhi S. F., Khademno A., Influence of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete, *Journal of American Science*, 6/5, 2010, str. 6–9
- [23] Niewiadomski P., Short overview of the effects of nanoparticles on mechanical properties of concrete, *Key Material Engineering*, 662/2015, str. 257–260
- [24] Niewiadomski P., Ćwirzeń A., Hoła J., The influence of an additive in the form of selected nanoparticles on the physical and mechanical characteristics of self-compacting concrete, *Procedia Engineering*, 111/2015, str. 601–606
- [25] Shih J.-Y., Chang T.-P., Hsiao T.-C., Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite, *Materials Science and Engineering A*, 424/2006, str. 266–274
- [26] Shoukry H., Shebl S. S., Khalil I. S., Przygotowanie ultra drobnych cząstek krzemionki i ich zastosowanie w celu zwiększenia wytrzymałości zapraw cementowych, *Cement Wapno Beton*, 1/2014, str. 17–22
- [27] Sorelli L., Constantinides G., Ulm F.-J., Toutlemonde F., The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques, *Cement and Concrete Research*, 38/2008, str. 1447–1456
- [28] Stankiewicz N., Lelusz M., *Nanotechnologia w budownictwie – przegląd zastosowań. Budownictwo i Inżynieria Środowiska*, 5/3, 2014, str. 101–112
- [29] [www.imsis.ukw.edu.pl/](http://www.imsis.ukw.edu.pl/) – data pobrania 17.10.2015