

Ali Nazari, Gholamreza Khalaj, Shadi Riahi, Mohammad Javad Khalaj

Department of Materials Engineering, Science and Research branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

Wpływ nano- Al_2O_3 na właściwości betonu z granulowanym żużlem wielkopieczowym

The influence of Al_2O_3 nanoparticles on the properties of traditional concrete with ground granulated blastfurnace slag as binder

1. Wprowadzenie

Mielony granulowany żużel wielkopieczowy (GGBFS) stosowany jest od lat jako składnik cementów, głównie cementów hutniczych, lub jako dodatek mineralny do betonu (1-4). W Iranie granulowany żużel wielkopieczowy zastępuje zazwyczaj 20-65% cementu. Żużel jako zamiennik cementu przyczynia się do zmniejszenia emisji CO_2 , związanej z produkcją klinkieru.

Częściowe zastąpienie cementu portlandzkiego żużlem powoduje zmniejszenie wytrzymałości wczesnej, ale też obserwuje się znaczny wzrost wytrzymałości po dłuższym czasie twardnienia, jak również modyfikację mikrostruktury i poprawę trwałości betonu (5). Wyniki badań wykazują, że bezklinkierowe spoiwa żużlowe aktywowane alkaliami wykazują lepszą wytrzymałość, lepiej upakowaną mikrostrukturę i wyższą trwałość niż cementy portlandzkie, szczególnie gdy są pielęgnowane w warunkach hydrotermalnych (6-11).

Detwiler i inni (13) badali skuteczność różnych zamienników cementu stosowanych w celu polepszenia odporności na działanie chlorków betonu poddawanego przyśpieszonemu dojrzewaniu i stwierdzili, że betony takie są bardziej odporne, niż betony na spoiwie cementowym. Zamienniki cementu zapobiegają też szkodliwym zjawiskom ekspansji, związanej z opóźnionym tworzeniem się ettringitu (14) czy reakcją alkalia - krzemionka (15).

1. Introduction

Ground granulated blastfurnace slag (GGBFS) has been used for many years as a supplementary cementitious material, principally as a component of slag cement, either as a mineral addition to concrete (1-4). GGBFS in Iran typically replaces 20–65% Portland cement in concrete. The replacement of Portland cement would result in a reduction of CO_2 emission, linked with clinker burning.

The partial replacement of Portland cement frequently causes the decrease of early strength, but considerably increase the later strength and improve microstructure and durability of concrete (5). Research results have indicated that clinker free alkali-activated slags show higher strengths, denser structure and better durability than Portland cement, especially when cured under hydrothermal conditions (6–11).

Detwiler et al. (13) investigated the effectiveness of the use of supplementary cementing materials to increase the chloride resistance of accelerated curing concrete and they found that concretes containing supplementary cementing materials performed better than the Portland cement concretes. The use of supplementary cementing materials can also prevent deleterious expansions related to both delayed ettringite formation (14) and alkali-silica reaction (15).

There are several works on incorporating nanoparticles into concrete to achieve improved physical and mechanical proper-

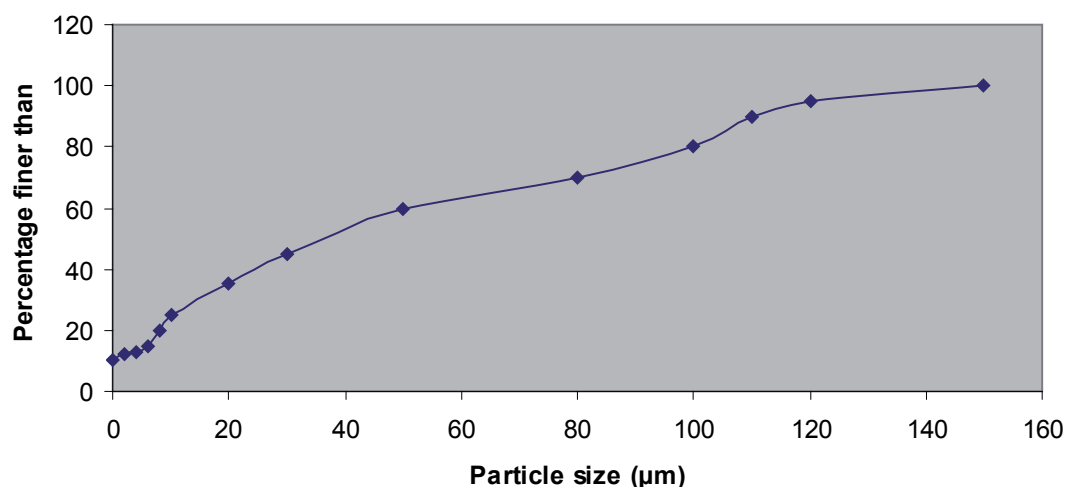
Opublikowano wiele prac na temat zastosowania materiału o nanometrycznej wielkości cząstek w betonie i modyfikacji właściwości betonu. Większość tych prac koncentruje się na badaniach wpływu nanokrzemionki (16-25) i nanometrycznego TiO_2 (26, 27). Niewiele jest doniesień dotyczących działania nano- Fe_2O_3 (28), nano- Al_2O_3 (29), czy nanoglinki (30, 31). W pracach wcześniejszych badano wpływ nanocząstek SiO_2 (32), TiO_2 (33-35) i ZnO_2 (36, 37) na właściwości betonów samozagęszczalnych. Badano też wpływ dodatków o nanometrycznej wielkości cząstek na zachowanie betonów samozagęszczalnych, dojrzewających w różnych środowiskach (38-43). Wykazano, że wprowadzenie nanocząstek do betonu modyfikuje właściwości mechaniczne kompozytu, z uwagi na zmiany mikrostruktury i struktury porów. Nanocząstki działają jak heterogeniczne zarodki hydratów, przyspieszające hydratację, jak również jako nanozbrojenie i nanowypełniacz zagęszczający mikrostrukturę, co prowadzi do zmniejszenia porowatości. Najbardziej znaczącą cechą wszystkich dodatków o nanometrycznej wielkości cząstek jest ich homogeniczne rozproszczenie w mieszance.

Doniesienia dotyczące działania innych nanocząstek nie pojawiają się często. Stąd wskazane jest podejmowanie badań, gdyż można z dużym prawdopodobieństwem spodziewać się korzystnego wpływu tych materiałów na właściwości kompozytów cementowych.

Celem prezentowanej pracy było zbadanie wytrzymałości na zginanie i struktury porów w betonie zawierającym nanocząstki Al_2O_3 wprowadzane jako zamiennik części cementu portlandzkiego i granulowanego żużla wielkopieczowego. Sporządzono szereg mieszanek o różnej zawartości żużla i określono ich właściwości.

2. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowany cement portlandzki powszechnego użytku spełniający wymagania normy amerykańskiej ASTM C150 (44). Skład chemiczny i właściwości fizyczne cementu przedstawione są w tabelicy 1. Rozkład wielkości ziarn cementu w zakresie średnic na poziomie manometrycznym pokazano na rysunku 1. Zawartość MgO był zbyt wysoka, przekraczając wymagania nor-



Rys. 1. Rozkład wielkości ziarn cementu portlandzkiego

Fig. 1. Particles size distribution of ordinary Portland cement

ties of this composite. Most of them have focused on using SiO_2 nanoparticles (16-25) and TiO_2 nanoparticles (26, 27). There are a few studies on incorporating nano- Fe_2O_3 (28), nano- Al_2O_3 (29), and nanoclay particles (30, 31). Previously, the effects of SiO_2 (32), TiO_2 (33-35) and ZnO_2 (36, 37) nanoparticles on different properties of concrete have been studied. In addition, in a series of works (38-43), the effects of several types of nanoparticles on properties of concrete which have been cured in different media were also investigated. It has been shown that utilizing nanoparticles in concrete improves the mechanical properties of this composite, principally because of better microstructure and pore structure of this material. Nanoparticles can act as heterogeneous nuclei in cement pastes, accelerating cement hydration and simultaneously as nano-reinforcement, and as nano-filler, densifying the microstructure, thereby, leading to a reduced porosity. The most significant issue for all nanoparticles is that of effective dispersion.

Incorporating of other nanoparticles is rarely reported. Therefore, introducing some other nanoparticles which probably could improve the mechanical and physical properties of cementitious composites is inherent.

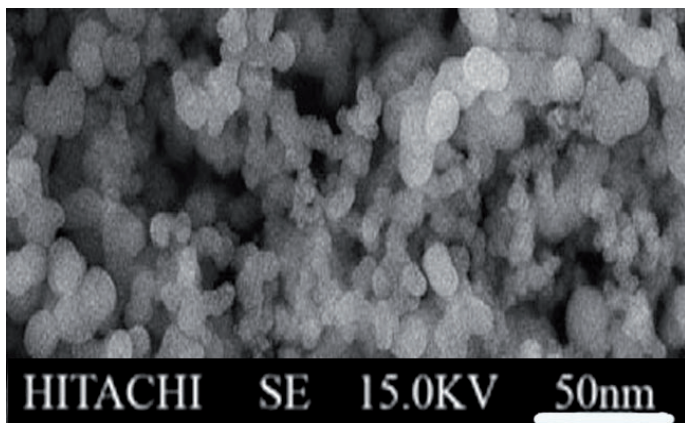
The aim of this study was the investigation of flexural strength and pore structure of concrete incorporating Al_2O_3 nanoparticles, replacing part of Portland cement. GGBFS has been also used. Several specimens with different amount of GGBFS have been prepared and their physical and mechanical properties have been examined.

2. Materials and methods

Ordinary Portland Cement (OPC) conforming to ASTM C150 (44) standard was used as received. The chemical and physical properties of the cement are shown in Table 1. The particle size distribution of the used OPC has been shown in Fig. 1. The content of MgO in cement is above the limit of 6%. The test of volume stability in autoclave was done and the result was good.

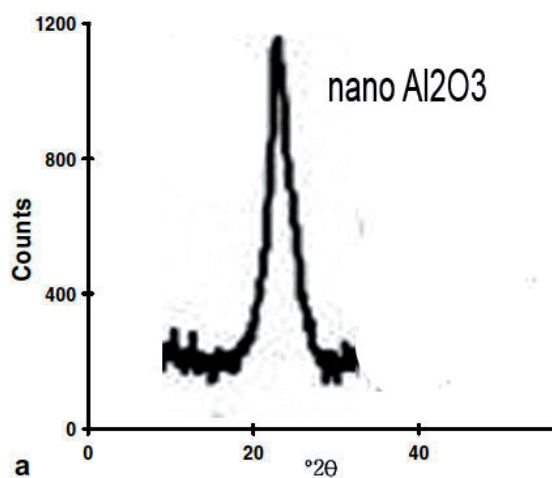
Al_2O_3 nanoparticles with average particle size of 15 nm and 45 m^2/g Blaine surface area from Suzhou Fuer Import & Export Trade Co., Ltd was used as received. The properties of Al_2O_3 nanoparticles are shown in Table 2. Scanning electron microscopy micrograph (SEM) and powder X-ray pattern of Al_2O_3 nanoparticles are shown in Figs. 2 and 3.

Crushed limestone aggregates were used to produce self-compacting concretes, with gravel 4/12 and two types of sand: one coarse 0/4, for fine



Rys. 2. SEM. Nanocząstki Al₂O₃

Fig. 2. SEM micrograph of Al₂O₃ nanoparticles



Rys. 3. Dyfraktogram nano-Al₂O₃

Fig. 3. XRD pattern of Al₂O₃ nanoparticles

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO I GRANULOWANEGO ŻUŻLA WIELKOPIECOWEGO (GGBFS) (% MASY)

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT AND GGBFS, MASS %

Material Material	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia Loss on ignition
Cement*	21.89	5.3	3.34	53.27	6.45	3.67	0.18	0.98	3.21
GGBFS	40.3	8.12	2.11	40.12	4.23	0.56	0.13	1.21	1.96

*Uwagi: Ciężar właściwy cementu: 3,1 g/cm³

* Remarks: specific gravity of cement: 3.1 g/cm³

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI NANO-Al₂O₃

THE PROPERTIES OF NANO-Al₂O₃

Średnica cząstek Diameter nm	Powierzchnia właściwa Surface area m ² /g	Gęstość Bulk density g/cm ³	Stopień czystości Purity %
15 ± 5	163 ± 20	< 0.10	>99.9

mowe, w związku z tym zbadano stałość objętości w autoklawie, uzyskując dobry wynik.

W badaniach zastosowano też tlenek glinu o nanometrycznym rozdrobnieniu, o średniej wielkości cząstek 15 nm i powierzchni właściwej 45 m²/g wg Blaine'a, dostarczony przez firmę Suzhou Fuer Import & Export Trade Co., Ltd. Właściwości tego materiału przedstawione są w tablicy 2. Wyniki badań mikrostruktury metodą elektronowej mikroskopii skaningowej i składu fazowego nanocząsteczkowego Al₂O₃ metodą dyfraktometrii rentgenowskiej są pokazane na rysunkach 2 i 3.

Do produkcji betonów samozagęszczalnych zastosowano kruszywo wapienne 4/12, jak również dwa rodzaje frakcji piaskowej tego kruszywa: frakcję grubą 0/4 i piasek drobny 0/2, zawierający 19,2% materiału o wielkości ziarn < 0.063 mm. Frakcja ta miała z założenia pełnić funkcję drobnego wypełniacza stabilizującego właściwości mieszanki.

aggregate and the other fine 0/2, with a very high fines content (particle size < 0.063 mm) of 19.2%; the main function of which was to provide a greater volume of fine materials to improve the stability of the concrete mixture.

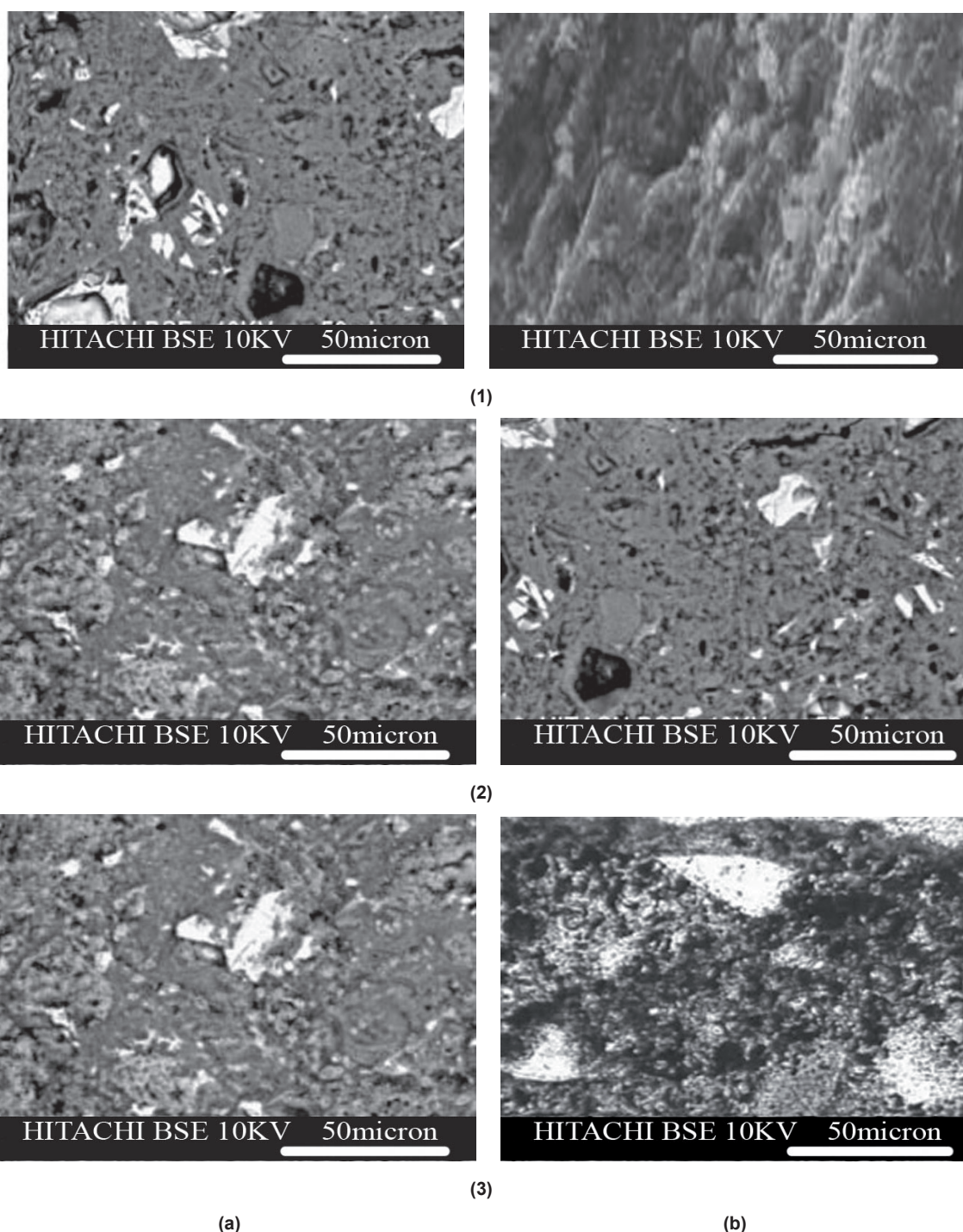
Ground granulated blastfurnace slag was used as a replacement of Portland cement. The chemical composition of the utilized GGBFS has been shown in Table 1.

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI DOMIESZKI POLIKARBOKSYLANOWEJ

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE POLYCARBOXYLATE ADMIXTURE

Postać / Appearance	Żółto-brązowa ciecz Yellow-brown liquid
% pozostałości stałej % solid residue	Okolo / Approximately 36%
pH	5.2-5.3
Ciężar właściwy, kg/l Specific gravity, kg/l	Okolo / Approximately 1.06
Lepkość, MPa Rotational viscosity, MPa	79.30
% C	52.25
ppm Na ⁺	9150
ppm K ⁺	158



Rys. 4. Mikrostruktura próbek: a) C0-GGBFS0, b) C0-GGBFS45 po: 2 dniach (seria 1), 28 dniach (seria 2) i 90 dniach (seria 3) dojrzewania

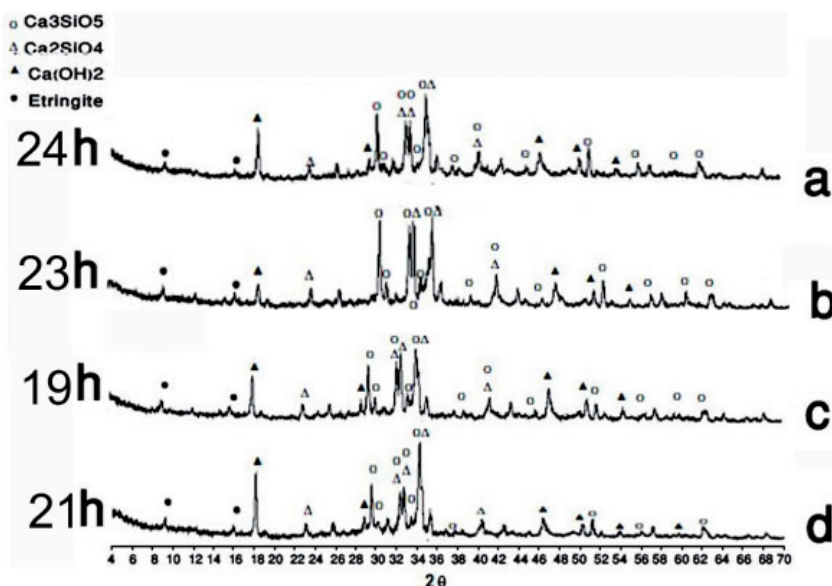
Fig. 4. SEM micrographs of a) C0-GGBFS0 specimen and b) C0-GGBFS45 specimen after 7 days (series 1), 28 days (series 2) and 90 days (series 3) of curing

Żużel wielopieczowy został wprowadzony w charakterze zamiennika cementu. Skład chemiczny żużla podany jest w tablicy 1. Zastosowano karboksylanową domieszkę upłynniającą do betonu, jak również domieszkę przeciwpieniącą (Glenium C303 SCC). W tablicy 3 przedstawiono niektóre właściwości domieszki typu karboksylanowego.

Przygotowano w laboratorium dwie serie mieszanek betonowych. Mieszanki z serii C0-GGBFS sporządzono z cementu i kruszywa wapiennego 0/4 oraz 0/2 o zawartości 19,2% frakcji drobnej. Mieszanki te zawierały odpowiednio 0%, 15%, 30% 45% i 60% gra-

A polycarboxylate with a polyethylene condensate defoamed based admixture (Glenium C303 SCC) was used. Table 3 shows some of the physical and chemical properties of polycarboxylate admixture used in this study.

Two series of mixtures were prepared in the laboratory trials. C0-GGBFS series mixtures were prepared from cement, fine and ultra-fine crushed limestone aggregates with 19.2% by weight of ultra-fine ones and 0%, 15%, 30%, 45% and 60% by mass of GGBFS, replacing Portland cement. N-GGBFS series were prepared with different contents of Al_2O_3 nanoparticles with the



Rys. 5. Rentgenogramy próbek N-GGBFS po hydratacji: a) N1-GGBFS, b) N2-GGBFS, c) N3-GGBFS and d) N4-GGBFS

Fig. 5. XRD patterns showing the formation of hydrated products in different N-GGBFS samples: a) N1-GGBFS, b) N2-GGBFS, c) N3-GGBFS and d) N4-GGBFS

nulowanego żużla wielkopieczowego jako zamiennika cementu. Mieszanki z serii N-GGBFS zawierały różne ilości Al_2O_3 o średniej wielkości cząstek 15 nm, zastępujące od 1 do 4% masy cementu. W celu poprawy urabialności wprowadzono domieszkę polikarboxylanową jako zamiennik 1% wody. Domieszkę rozpuszczano w wodzie zarobowej, następnie dodawano nano- Al_2O_3 i mieszano energicznie przez 3 minuty. Choć nano- Al_2O_3 nie rozpuszcza się w wodzie, to ulega dyspersji w obecności superplastyfikatora. Mieszanki sporządzano przy współczynniku wodno spoiwowym wynoszącym 0,40. Zawartość spoiwa w mieszankach wynosiła 450 kg/m^3 . Zawartość nano- Al_2O_3 podana jest w tablicy 4.

Tablica 4/ Table 4

ZAWARTOŚĆ NANO- Al_2O_3 W BETONACH

MIXTURE PROPORTION OF NANO- Al_2O_3 PARTICLES BLENDED CONCRETES

Oznaczenie próbki Sample designation	Udział Al_2O_3 Nanoparticles %	Zawartość/Quantities, kg/m^3 *	
		Binder	Al_2O_3 nanoparticles
C0-GGBFS0**	0	450	0
C0-GGBFS15	0	450	0
C0-GGBFS30	0	450	0
C0-GGBFS45	0	450	0
C0-GGBFS60	0	450	0
N1-GGBFS45	1	445.5	4.5
N2-GGBFS45	2	441.0	9.0
N3-GGBFS45	3	437.5	13.5
N4-GGBFS45	4	432.0	18.0

Uwagi: *współczynnik wodno-spoiwowy $w[\text{cement} + \text{nano-} Al_2O_3] = 0.40$

Remarks: *Water to binder [binder + nano- Al_2O_3] ratio of 0.40

** GG BFS content 0, 15, 30, 45, 60 replacing Portland cement

average particle size of 15 nm, which replaced cement from 1 to 4 mass%. To improve workability of the concrete mix, 1 mass% of water was replaced by polycarboxylate admixture. The superplasticizer was dissolved in water, and then the nano- Al_2O_3 was added and stirred at a high speed for 3 min. Though nano- Al_2O_3 cannot be dissolved in water, a smaller amount of nano- Al_2O_3 can be dispersed evenly by the superplasticizer. The water to binder ratio for all mixtures was set at 0.40. The binder content of all mixtures was 450 kg/m^3 . The proportions of the mixtures are presented in Table 4.

The mixing sequence of components started with homogenizing of sand and cementitious materials for one minute in the mixer and then approximately 75% of the mixing water were added. The coarse aggregate was introduced and then the superplasticizer, pre-dissolved in the remaining water, was added at the end of the mixing sequence. The total mixing time, including homogenizing was 5 minutes.

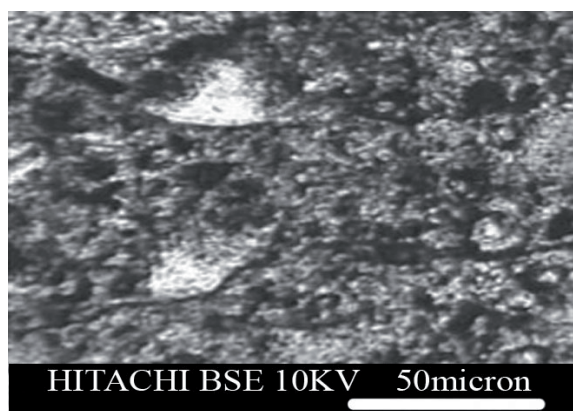
Several tests were carried out on the prepared specimens:

- Flexural strength:** For flexural tests cubic specimens of 100 mm were made. The moulds were covered with polyethylene sheets and moistened for 24 h. Then the specimens were demoulded and cured in water at 20°C , in the room condition prior to test. The flexural strength of the samples were measured after 7, 28 and 90 days of curing, according to the ASTM C 39 (45). After the specified curing period was over, the concrete cubes were subjected to flexural test, using universal testing machine. Each embraced three samples and the average flexural strength value was calculated.
- Mercury intrusion porosimetry:** The samples for MIP measurements, were prepared by crushing concrete specimens after 90 days of curing into smaller pieces, and then the cement matrix fragments selected from the core of prisms were used to study pores structure. The samples were immersed in acetone to stop hydration as fast as possible, and then they were dried in an oven at about 110°C to constant mass, to remove moisture from the pores. MIP is based on the assumption that the non-wetting liquid mercury will only intrude into the pores of material under pressure (46, 47). The relationship between the pore diameter and applied pressure is generally described by Washburn equation as follows (46, 47):

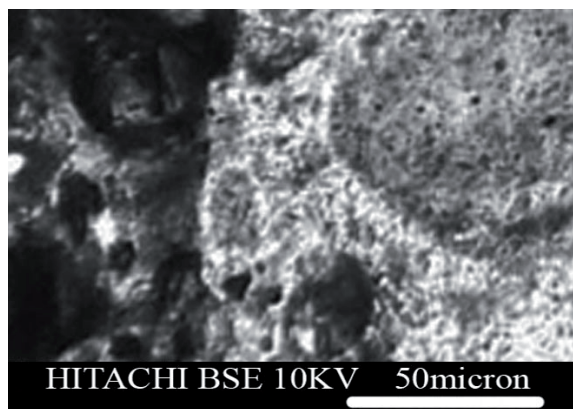
$$D = -4\gamma\cos\theta / P \quad [1]$$

where, D is the pore diameter (nm), γ is the surface tension of mercury (dyne/cm), θ is the contact angle between mercury and solid ($^\circ$) and P is the applied pressure (MPa).

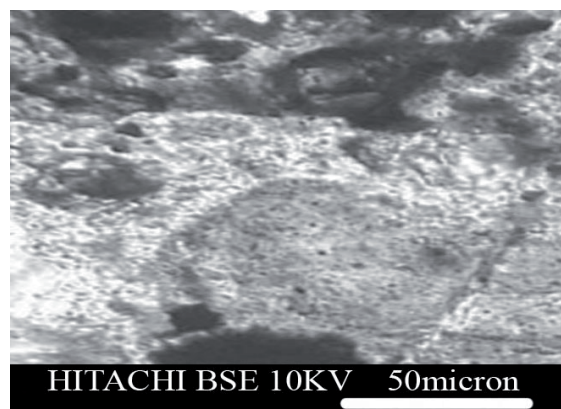
The apparatus used for pore structure measurement was Auto Pore III mercury porosimeter. Mercury density is 13.5335 g/ml . The surface tension of mercury is taken as 485 dynes/cm , and



(1)



(2)



(3)

Rys. 6. Mikrostruktura próbek N3-GGBFS po 7 dniach (1), 28 dniach (2) i 90 dniach (3) hydratacji

Fig. 6. SEM micrographs of a) N3-GGBFS specimen after 7 days (1), 28 days (2) and 90 days (3) of curing

Homogenizację mieszanek rozpoczynano mieszając w pierwszej kolejności piasek ze spoiwem w ciągu 1 minuty, a następnie dodawano około 75% wody. Kolejno wprowadzano kruszywo grube, a jako ostatni składnik – superplastyfikator, rozprowadzony wstępnie w pozostałej ilości wody. Całkowity czas homogenizacji mieszanki wynosił 5 minut.

Tak przygotowane mieszanki poddano następującym badaniom:

- a) *Wytrzymałość na zginanie*: Badanie wytrzymałości na zginanie przeprowadzono na kostkach o krawędzi 100 mm. Formy przykryto folią polietylenową i przechowywano w wilgot-

the contact angle is 130° . The maximum measuring pressure applied is 200 MPa (30000 psi), which means that the smallest pore diameter that can be measured reaches about 6 nm (on the assumption that all pores have cylindrical shape).

- c) *Conduction calorimetry*: For the tests a Wexham Developments JAF model isothermal calorimeter was used, coupled with IBM program AWCAL-4. The tests condition was: 22°C and time maximum 70 hours. Fifteen grams of cement was mixed with water and saturated limewater and admixture before introducing it into the calorimeter cell.
- d) *Thermogravimetric analysis (TGA)*: A Netzsch model STA 409 simultaneous thermal analyzer equipped with a Data Acquisition System 414/1 programmer was used for the tests. Specimens which were cured for 90 days were heated from 110 to 650°C , at a heating rate of $4^\circ\text{C}/\text{min}$ and in an inert N_2 atmosphere.
- e) *Scanning electron microscopy (SEM)*: SEM investigations were conducted on a Hitachi apparatus. Backscattered electron (BSE) and secondary electron (SE) imaging was used to study the samples, which were prepared under conditions that ensured their subsequent viability for analytical purposes.
- f) *X-ray diffraction (XRD)*: A Philips PW-1730 unit was used for XRD analysis which was taken from 4 to 70° , 2θ .

3. Results and discussion

3.1. Properties of C0-GGBFS specimens

Table 5 shows the flexural strength of C0-GGBFS specimens after 7, 28 and 90 days of curing which are all higher with GGBFS addition after 28 and 90 days. 60% addition of GGBFS has slightly decreased the flexural strength of the specimens in comparison to the samples containing 45% of slag. It is probably due to slightly higher porosity of the first (Table 6). The increase of the strength by GGBFS addition is due to the diminution of porosity, probably by increasing C-S-H gel content caused by pozzolanic reaction of slag.

Simultaneously the results of porosity measurements (Table 6) show, that with increasing GGBFS content, the total specific pore volume of concretes is decreasing and the most probable pore diameters of concretes shift to smaller pores and fall in the range of few-harm pore, which indicates that the addition of GGBFS refines the pore structure of concrete.

Apart of porosity, in Table 6 also the average diameters and median diameters (volume) of samples of various concretes are shown. The regularity of changes of average pores diameter and median diameter (volume) is similar to that of most probable pore diameter. It is seen that by increasing GGBFS content, the amounts of pores decrease, which means that the density of concretes is increased and the pore structure is improved.

The conduction calorimetry of C0-GGBFS samples is given in Table 7. Two maxima can be distinguished on all curves: the

nej atmosferze przez 24 h. Następnie próbki rozformowywano i umieszczano w wodzie w temperaturze 20°C. Pomiar wytrzymałości przeprowadzono po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania, według normy ASTM C 39 (45), za pomocą uniwersalnej prasy do badania wytrzymałości. Wyniki otrzymano jako średnią z trzech pomiarów.

- b) *Porozymetria rtęciowa*: Próbki do pomiarów porowatości otrzymywano przez rozdrobnienie próbek betonu dojrzewających 90 dni i wyselekcjonowanie fragmentów stwardniałego zaczynu z wewnętrznych partii pryzm. Materiał ten umieszczano w acetonie w celu zahamowania procesu hydratacji i przed pomiarem suszono w temperaturze około 110°C w celu usunięcia wilgoci z porów. Porozymetria rtęciowa opiera się na założeniu, że ciepla rtęć nie zwilżająca materiału (kąąt zwilżania większy od 90°) penetruje pory materiału po przyłożeniu odpowiedniego ciśnienia (46, 47). Związek pomiędzy średnicą porów i przyłożonym ciśnieniem podaje równanie Washburna (46, 47):

$$D = -4\gamma\cos\theta / P \quad [1]$$

gdzie D jest średnicą pora (nm), γ jest napięciem powierzchniowym rtęci (dyna/cm), θ jest kątem zwilżania pomiędzy rtęcią i ciałem stałym (°), a P jest wartością przyłożonego ciśnienia (MPa).

W pomiarach porowatości zastosowano porozymetr rtęciowy Auto Pore III. Gęstość rtęci wynosi 13.5335 g/ml. Napięcie powierzchniowe rtęci przyjęto jako równe 485 dyn/cm, a kąąt zwilżania 130°. Maksymalna wartość ciśnienia wynosząca 200 MPa (30000 psi) oznacza, że najmniejsza mierzalna średnica porów to 6 nm, przy założeniu, że pory mają kształt cylindryczny.

- c) *Kalorymetr przewodzący*: Pomiar wykonywano za pomocą kalorymetru izotermicznego Wexham Developments JAF, w oparciu o oprogramowanie IBM AWCAL-4, w temperaturze 22°C, w ciągu 70 godzin. 15 gramów cementu zarabiano wodą i nasyconym roztworem wodorotlenku wapnia z domieszką, przed wprowadzeniem próbki do kalorymetru.
- d) *Analiza termogravimetryczna (TGA)*: Zastosowano termoanalyzer firmy Netzsch model STA 409 wyposażony w program Data Acquisition System 414/1. Próbki dojrzewające 90 dni wygrzewano w zakresie temperatur od 110 do 650 °C, z szybkością 4 °C/min w atmosferze azotu.
- e) *Elektronowa mikroskopia skaningowa (SEM)*: Obserwacje mikroskopowe prowadzono na aparaturze firmy Hitachi. Wykorzystano w badaniach obraz elektronów rozproszonych (BSE) i elektronów wtórnych (SE), próbki przygotowano w sposób umożliwiający ich analizę podanymi metodami.
- f) *Dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD)*: Analizę przeprowadzono za pomocą urządzenia firmy Philips PW-1730 w zakresie kątów 2θ od 4 do 70°.

peak corresponding to the reaction acceleration or post-induction period, corresponding to the precipitation of C–S–H gel and CH, and a shoulder related to a second, weaker peak linked with the transformation of ettringite (AFt) to monosulphate (AFm) (54). The numerical values corresponding to these two peaks (heat release rate, peak times) and the total released heat are shown in Table 7. The total heat was measured until the heat release rate was below 1% of the second peak.

The heat release rate given in Table 7 shows that the increasing content of GGBFS in cement accelerates peak appearance and decreases the heat release rate. This is caused by lower Portland cement content, because slag has much lower heat of hydration. The changes are much less marked in the second peak. The total heat of hydration under the same conditions decreases with higher slag addition.

The results of thermogravimetric analysis of C0-GGBFS samples measured in the 110-650°C range are summarised in Table 8. The results show that after 90 days of curing, the mass loss of the specimens is increased by decreasing the GGBFS content in concretes.

Since it has been found that using 45% GGBFS instead of Portland cement produces a good concrete with the optimum properties, Al₂O₃ nanoparticles which replaced different quantity of Portland cement were added to the specimens containing 45% of slag and the results of their properties examination are presented in the point 3.2.

3.2. Properties of N-GGBFS concrete samples

In Table 5 the flexural strength of N-GGBFS samples after 7, 28 and 90 days of curing are presented. The results show that the flexural strength of the samples with the addition of Al₂O₃ nanoparticles replacing cement (N3-GGBFS series) up to 3.0 mass % is increasing and then it decreases, although the samples with 4.0% addition have much higher flexural strength, with respect to the all other C0-GGBFS concrete samples. In the previous works (33-43)

Tablica 5 / Table 5
WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE SERII BETONÓW C0-GGBFS I N-GGBFS
FLEXURAL STRENGTH OF C0-GGBFS AND N-GGBFS SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	nano-Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ nanoparticles %	Wytrzymałość na zginanie Flexural strength, MPa		
		7 dni 7 days	28 dni 28 days	90 dni 90 days
C0-GGBFS0	0	3.7	4.2	5.6
C0-GGBFS15	0	3.5	4.6	6.2
C0-GGBFS30	0	3.1	4.9	6.8
C0-GGBFS45	0	2.8	5.4	7.3
C0-GGBFS60	0	2.5	5.1	7.0
N1-GGBFS	1	3.9	5.9	7.7
N2-GGBFS	2	4.3	6.4	8.1
N3-GGBFS	3	4.9	7.1	8.7
N4-GGBFS	4	4.6	6.5	8.3

Tablica 6 / Table 6

CHARAKTERYSTYKA POROWATOŚCI W BETONACH SERII C0-GGBFS I N-GGBFS

PORES STRUCTURE IN C0-GGBFS AND N-GGBFS SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Całkowita objętość porów Total specific pore volume mL/g	Prawdopodobna średnica porów Most probable pore diameter nm	Porowatość Porosity %	Średnia średnica Average diameter nm	Mediana Median diameter nm	Rozkład wielkości porów Pore size distribution, ml/g(%)			
						Rozkład wielkości porów Pore size distribution mL/g(%)	Pory o średnicy Few-harm content of pores 20~50 nm	Pory o średnicy Harmful pores 50~200 nm	Pory o średnicy Multi-harm pores >200 nm
C0-GGBFS0	0.0323	16	9.14	11.6	25.7	0.0044	0.0098	0.0116	0.0041
C0-GGBFS15	0.0298	13	7.01	9.8	21.3	0.0036	0.0086	0.0095	0.0034
C0-GGBFS30	0.0284	13	6.88	9.3	20.9	0.0035	0.0084	0.0091	0.0033
C0-GGBFS45	0.0270	12	6.70	8.6	19.1	0.0030	0.0080	0.0083	0.0030
C0-GGBFS60	0.0279	13	6.76	8.9	19.6	0.0032	0.0082	0.0086	0.0031
N1-GGBFS	0.0226	9.7	5.81	7.1	16.2	0.0025	0.0068	0.007	0.0026
N2-GGBFS	0.0215	8.8	5.66	6.5	15.6	0.0024	0.0062	0.0063	0.0024
N3-GGBFS	0.0204	8.8	5.58	5.8	14.8	0.002	0.0058	0.0061	0.0022
N4-GGBFS	0.021	9.7	5.62	6.1	15.2	0.0021	0.0061	0.0062	0.0023

3. Omówienie wyników

3.1. Właściwości próbek serii C0-GGBFS

W tablicy 5 przedstawiono wytrzymałości na zginanie próbek C0-GGBFS po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. Wszystkie wykazują wzrost wartości wytrzymałości na zginanie po 28 i 90 dniach ze wzrostem zawartości żużla. Jedynie próbka z 60% dodatkiem żużla charakteryzuje się nieco mniejszą wartością wytrzymałości na zginanie po 28 dniach niż próbka zawierająca 45% żużla, co jest prawdopodobnie związane z nieznacznie większą porowatością (tablica 6). Wzrost wytrzymałości z dodatkiem żużla wynika

it was shown that the addition up to 4.0 mass % of nanoparticles in self compacting concrete could improve the flexural strength of the concrete samples. However, in this work an optimum level of 3.0 mass % was achieved with simultaneous addition of 45% of GGBFS, replacing Portland cement. The reduction of concrete flexural strength with higher addition than 3 mass % of Al_2O_3 nanoparticles needs further studies to find the cause of this phenomenon. The higher flexural strength of N-GGBFS concrete series are probably caused by increasing of particle packing density of the blended cement by Al_2O_3 nanoparticles and decrease of the pores volume larger than 50 nm in cement matrix.

Tablica 7 / Table 7

ZESTAWIENIE WYNIKÓW BADAŃ KALORYMETRYCZNYCH I UBYTEK MASY (%) ZACZYŃÓW PODCZAS DEHYDRATACJI W ZAKRESIE TEMPERATUR 110-650°C PO 90 DNIACH DOJRZEWANIA BETONÓW SERII C0-GGBFS I N-GGBFS

CALORIMETRIC RESULTS AND WEIGHT LOSS (%) OF THE PASTES IN THE RANGE OF 110-650°C AFTER 90 DAYS OF CURING OF C0-GGBFS AND N-GGBFS SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Ilość ciepła Total heat	Pierwszy pik na krzywej First peak		Drugi pik na krzywej Second peak		Ubytek masy w zakresie temperatur Mass loss in the range of 110-650°C %
	kJ/kg	Czas Time, h	Szybkość Rate W/kg	Czas Time, h	Szybkość Rate W/kg	
C0-GGBFS0	411.7	3.5	0.99	29.6	5.55	14.4
C0-GGBFS15	399.6	3.4	0.94	27.4	5.43	15.6
C0-GGBFS30	381.2	3.2	0.91	27.1	5.41	15.8
C0-GGBFS45	364.2	3.0	0.82	26.5	5.23	16.3
C0-GGBFS60	371.2	3.1	0.85	27.0	5.30	16.0
N1-GGBFS	314.2	2.6	0.68	22.9	4.44	17.3
N2-GGBFS	300	2.5	0.63	22.6	4.24	17.6
N3-GGBFS	290.9	2.3	0.56	22.1	4.04	18.2
N4-GGBFS	294.3	2.4	0.61	22.5	4.24	17.9

Remarks: * w/b = ; ** slag content 45%

ze zmniejszenia porowatości, prawdopodobnie wskutek utworzenia większej ilości C-S-H w wyniku reakcji pucolanowej.

Jednocześnie wyniki pomiarów porowatości przedstawione w tablicy 6 wskazują, że ze wzrostem udziału żużla całkowita objętość porów w betonie maleje, a średnice porów stanowiących dominującą frakcję ulegają zmniejszeniu, co wskazuje na przebudowę struktury porów pod wpływem dodatku w kierunku wzrostu objętości porów o małych średnicach. Oprócz danych dotyczących porowatości ogólnej w tablicy 6 podano też średnie średnice i mediany dla różnych próbek betonu. Średnie średnice i mediany zmieniają się systematycznie w taki sposób, że ze wzrostem zawartości żużla liczba porów zmniejsza się i obserwuje się wzrost gęstości betonu.

W tablicy 7 przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych serii próbek C0-GGBFS. Można wyróżnić dwa piki na krzywych kalorymetrycznych: pik odpowiadający przyspieszeniu hydratacji lub stadium poindukcyjnego procesu, związany z wytrącaniem żelu C-S-H oraz wodorotlenku wapnia i garb przypisywany słabemu efektowi wynikającemu z przekształcenia ettringitu (AFt) w monosiarżan (AFm) (54). W tablicy 7 podane są wartości liczbowe przypisane tym pikom: szybkość wydzielania ciepła, położenie maksimum w czasie, jak również całkowite wartości ciepła wydzielonego w kalorymetrze. Ciepło to określano po takim czasie od zapoczątkowania hydratacji, gdy szybkości wydzielania ciepła stanowiły mniej niż 1% wartości maksymalnych dla drugiego pików.

Analizując zestawienie szybkości wydzielania ciepła podane w tablicy 7 można zauważyć, że ze wzrostem zawartości żużla pierwszy pik pojawia się wcześniej, ale jego wysokość systematycznie maleje. Wynika to ze stopniowego zmniejszenia zawartości cementu w próbkach oraz zwiększenia zawartości żużla, który wykazuje znacznie mniejsze ciepło uwodnienia. Drugi pik na krzywej kalorymetrycznej nie podlega tak wyraźnym zmianom. Całkowite ciepło wydzielone podczas hydratacji maleje ze wzrostem zawartości żużla w spoiwie.

Wyniki analizy termogravimetrycznej serii próbek C0-GGBFS przeprowadzonej w zakresie temperatur 110-650°C podsumowano w tablicy 8. Po 90 dniach dojrzewania ubytek masy związany z rozkładem produktów hydratacji wzrasta ze zmniejszeniem udziału cementu portlandzkiego w spoiwie.

Ponieważ badania wykazały, że zastąpienie 45% cementu portlandzkiego granulowanym żużlem wielkopieczowym pozwala na wyprodukowanie betonu o bardzo dobrych właściwościach, w betonach z taką zawartością żużla w spoiwie wprowadzono różne ilości nanometrycznego Al_2O_3 , jako zamiennika spoiwa. Właściwości tych betonów omówione zostaną w dalszej części opracowania.

3.2. Właściwości próbek serii N-GGBFS

W tablicy 5 przedstawiono wytrzymałości na zginanie próbek N-GGBFS po 7, 28 i 90 dniach dojrzewania. Można zauważyć, że wytrzymałość na zginanie wzrasta z dodatkiem nano- Al_2O_3 do 3% (seria N3-GGBFS), a następnie maleje, chociaż próbki z 4%

The results presented in Table 6 show that with increasing addition of Al_2O_3 nanoparticles up to 3 mass %, the total pores volume in concrete is decreased, and the most probable pore diameter of concrete shift to the smaller pores and fall in the range of few-harm pores, which indicates that the addition of Al_2O_3 nanoparticles refines the pore structure of concrete.

The pore size distribution in concrete samples is shown in Table 6. It is observed that the nanoparticles addition caused the pores volume to decrease, which shows that the density of concretes is increased and the pore structure is improved.

The effectiveness of nano- Al_2O_3 in improving the pore structure of concretes increases in the order: N1-GGBFS <N2-GGBFS <N4-GGBFS <N3-GGBFS. With increasing the nanoparticles content, the content of pores in concrete samples is decreased, and the improvement on the pore structure takes place. These changes cause the increase of strength.

The mechanism of improving the pore structure of concrete by addition of nanoparticles can be interpreted as follows (59). Suppose that nanoparticles are uniformly dispersed in concrete and each particle forms a cube, therefore the distance between nanoparticles can be determined. When the hydration starts, ions diffuse in solution and the nanoparticles play the role of nuclei, principally for C-S-H (59). If the content of nanoparticles and the distance between them are appropriate, the crystallization of C-S-H will decrease the pores content. Moreover, the nanoparticles as germs located in cement paste will further accelerate cement hydration decreasing the time of dormant period. This makes the cement matrix more homogeneous and compact. Consequently, the pore structure of concrete is improved evidently such as the concrete containing nano- Al_2O_3 in the amount of 1% by mass of binder (59).

The heat release rate values in Table 7 show that increasing the percentage of Al_2O_3 nanoparticles up to 3 mass % in the pastes shorten peak time appearance, but drops heat release rate. Table 7 shows the thermogravimetric analysis results of N-GGBFS specimens measured in the 110-650°C range in which dehydration of the hydrated products occurred. The results show that after 90 days of curing, the mass loss of the specimens is increased by increasing Al_2O_3 nanoparticles in concrete, up to 3 mass %.

Fig. 6 shows XRD analysis of N-GGBFS specimens at different times after curing. As Fig. 6 also shows, the peak related to formation of the hydrated products shifts to appear in earlier times, indicating the positive impact of nanoparticles on the formation of C-S-H gel at early age of cement hydration.

Finally, Fig. 7 shows SEM micrographs of N-GGBFS specimens containing 3 mass % of Al_2O_3 nanoparticles. More compact microstructure is found after all days of samples curing, which indicates rapid formation of C-S-H gel in presence of Al_2O_3 nanoparticles.

Although, as indicated, the higher addition of Al_2O_3 nanoparticles than 3 mass %, mainly 4%, causes a small worsening of pores content and flexural strength. However, both data are better than with addition 1 and 2% of Al_2O_3 nanoparticles.

dotąd wykazują o wiele większą wytrzymałość na zginanie w porównaniu z wszystkimi próbkami serii C0-GGBFS. W pracach wcześniejszych (33-43) wykazano, że wprowadzenie do 4,0% nanocząstek poprawia wytrzymałość na zginanie betonów samozagęszczalnych. Jednakże optymalny poziom 3,0% osiągnięto w prezentowanych badaniach przy jednoczesnym zastąpieniu 45% cementu przez granulowany żużel wielkopiecowy. Zmniejszenie wytrzymałości na zginanie przy zwiększeniu dodatku nano- Al_2O_3 powyżej 3,0% wymaga dalszych badań, aby wyjaśnić przyczynę tego faktu. Wyższe wytrzymałości na zginanie betonów serii N-GGBFS są prawdopodobnie wynikiem lepszego upakowania spoiwa wieloskładnikowego przy dodatku nano- Al_2O_3 i zmiany objętości porów o średnicach większych od 50 nm.

Z danych przedstawionych w tabelicy 6 wynika, że ze zwiększeniem udziału nano- Al_2O_3 do 3% masy spoiwa maleje całkowita objętość porów w betonie, a średnice porów stanowiących dominującą frakcję ulegają zmniejszeniu, co wskazuje na przebudowę struktury porów pod wpływem dodatku Al_2O_3 . Maleje również liczba porów i wzrasta upakowanie betonu.

Skuteczność nano- Al_2O_3 jako modyfikatora porowatej struktury betonu wzrasta w kolejności: N1-GGBFS < N2-GGBFS < N4-GGBFS < N3-GGBFS. Zmiany polegające na zmniejszeniu objętości porów i modyfikacji struktury skutkują zwiększeniem wytrzymałości.

Modyfikacja struktury może przebiegać zgodnie z proponowanym mechanizmem (59): równomiernie rozproszony w betonie nanocząstki tworzą podstrukturę zbudowaną z oddzielnych konglomeratów, co pozwala na określenie odległości pomiędzy nimi. Gdy rozpoczyna się hydratacja, jony dyfundują w roztworze, a nanocząstki odgrywają rolę heterozarodków, głównie w odniesieniu do C-S-H (59). Jeżeli zawartość nanocząstek i odległości pomiędzy nimi są odpowiednie, wówczas krystalizacja fazy C-S-H będzie ograniczać zawartość porów. Nanocząstki rozproszony w zaczynie mogą nie tylko działać jako aktywne zarodki, ale też sprawiać, że struktura stanie się bardziej jednorodna i upakowana. Konsekwencją tego jest modyfikacja struktury porów, co stwierdzono przy 1% udziale nano- Al_2O_3 w masie spoiwa (59).

Szybkości wydzielania ciepła podane w tabelicy 7 wykazują, że ze wzrostem zawartości nano- Al_2O_3 do 3% masy spoiwa pierwszy pik na krzywej kalorymetrycznej pojawia się wcześniej, ale jego wysokość maleje. W tabelicy 7 zamieszczono też wyniki analizy termogravimetrycznej serii próbek N-GGBFS przeprowadzonej w zakresie temperatur 110-650°C. Po 90 dniach dojrzewania ubytek masy związany z rozkładem produktów hydratacji wzrasta ze zwiększeniem udziału nano- Al_2O_3 w spoiwie do 3%.

Na rysunku 6 pokazano wyniki analizy składu fazowego hydratyzowanych próbek N-GGBFS metodą dyfraktometrii promieniowania rentgenowskiego w funkcji czasu dojrzewania. Można zauważyć, że piki związane z pojawieniem się produktów hydratacji są wyraźniejsze w próbkach z dodatkiem nano- Al_2O_3 , co wskazuje na udział nanocząstek w powstawaniu żelu C-S-H w początkowych stadiach hydratacji.

Several studies have been conducted on flexural strength of cementitious composites reinforced by Al_2O_3 nano-particles and some possible reasons have been represented to show the increment of flexural strength (29, 61, 63).

1. As stated above, when a small amount of the nano-particles is uniformly dispersed in the cement paste, the nano-particles act as the nuclei for C-S-H formation and promote cement hydration which is favourable for strength development of cement mortar (29).
2. The nano-particles among the hydrate products will prevent crystals from growing which are positive for the strength of cement paste (29, 61, 62).

4. Conclusions

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

1. The increased the GGBFS content up to 45 mass % causes higher flexural strength after 28 days of hardening. In addition, the pore structure of concrete specimens is found to be improved with addition up to 45 mass % GGBFS. GGBFS up to 45 mass % could accelerate the appearance of the first peak in conduction calorimetry test which is related to the higher rate of cement hydration. Thermogravimetric analysis shows that GGBFS could increase the mass loss of the concrete samples, when added to cement paste up to 45 mass %.
2. The flexural strength of the concrete samples is higher. This is caused by the Al_2O_3 nanoparticles replacement of cement, which up to 3 mass %, lowers the porosity and gives better pore structure. Table 7 shows also the higher mass loss of samples with nano- Al_2O_3 addition, which means the increase of hydrated products in the paste. The conduction calorimetry has revealed the acceleration of the appearance of the first peak which is related to the higher rate of formation of hydrated cement products.

Literatura / References

1. C. Shi, J. Qian, High performance cementing materials from industrial slags: a review, *Resour. Conserv. Recycl.*, 29, 195-207 (2000).
2. M. A. Smith, *Resour.*, Policy 1 (1975).
3. R. J. Collins, S. K. Ciesielski, Recycling and Use of Waste Materials and By-Products in Highway Construction. National Cooperative Highway Research Program Synthesis of Highway Practice 199, Transportation Research Board, Washington, DC 1994.
4. I. Afrani, C. Rogers, The Effects of Different Cementing Materials and Curing on Concrete Scaling, *Cement Concrete and Aggregates*, December 1994.
5. V. M. Malhotra, Properties of fresh and hardened concrete incorporating ground granulated blast furnace slag, in: V.M. Malhotra (Ed.), *Supplementary Cementing Materials for Concrete*, Minister of Supply and Services, pp. 291-336, Canada 1987.
6. K. Isozaki, Some properties of alkali-activated slag cements, *CAJ Rev.*, 120-123 (1986).
7. Y. Deng, X. Wu, M. Tang, High strength alkali-slag cement, *J. Nanjing Inst. Chem. Technol.*, 11, 1-7 (1989).

Na rysunku 7 przedstawiono zdjęcia ilustrujące obserwacje mikroskopowe zhydratyzowanych próbek betonów serii N-GGBFS zawierających 3% nano- Al_2O_3 . Stwierdzono, że mikrostruktura betonów z Al_2O_3 jest, niezależnie od czasu pobrania próbek, bardziej zwarta, co wskazuje na intensywne tworzenie się dużej ilości żelu C-S-H. Chociaż, jak podano wcześniej, przy większym od 3% udziale Al_2O_3 , to znaczy przy 4%, następuje niekorzystna, w ograniczonym zakresie, zmiana struktury porów i zmniejszenie wytrzymałości na zginanie. Jest ona jednak większa niż z dodatkiem 1% i 2% nanocząstek.

Badania wytrzymałości na zginanie betonów zbrojonych nano- Al_2O_3 przeprowadzono wcześniej wielokrotnie i wypunktowano możliwe przyczyny zwiększenia wytrzymałości (29, 61, 63):

1. Gdy w zaczynie cementowym rozprowadzi się równomiernie niewielką ilość nanocząsteczek, zadziałają one jako zarodki C-S-H i będą sprzyjać intensywnej hydratacji, co przyniesie szybsze narastanie wytrzymałości zaprawy (29).
2. Nanocząstki rozprowadzone w zaczynie hamują rozrost krystalicznych hydratów, co ma korzystny wpływ na kształtowanie wytrzymałości (29, 61, 62).

4. Wnioski

Wyniki zaprezentowane w pracy można podsumować w następujący sposób:

1. Zwiększenie zawartości granulowanego żużla wielkopieczowego do 45% masy cementu w betonie samozagęszczającym się zwiększa wytrzymałość na zginanie, po 28 dniach. Ma miejsce modyfikacja mikrostruktury. Dodatek żużla na poziomie do 45% przyspiesza wydzielanie ciepła, co jest równoznaczne z przyspieszeniem hydratacji. Określany termograwimetrycznie ubytek masy podczas ogrzewania wzrasta z udziałem żużla w hydratyzującym zaczynie.
2. Wytrzymałość na zginanie wzrasta z dodatkiem nano- Al_2O_3 zastępującego cement w ilości do 3%, co wynika ze zmniejszenia porowatości i korzystniejszej struktury porów. Stwierdza się też większą utratę wody podczas dehydratacji zaczynów i przyspieszenie wydzielania ciepła, równoznaczne z przyspieszeniem tworzenia produktów hydratacji.

8. C. Shi, X. Wu, M. Tang, Hydration of alkali-slag cements at 150°C, *Cem. Concr. Res.*, **21**, 91–100 (1991).
9. J. Deja, J. Malolepszy, Resistance of alkali-activated slag mortars to chloride solution, in: *Proceedings of the Third International Conference on the Use of Fly Ash, Silica Fume, Slag and Natural Pozzolans in Concrete*, SP-114, pp. 1547–1561, American Concrete Institute, Norway, Chicago 1989.
10. C. Shi, X. Shen, X. Wu, M. Tang, Immobilization of radioactive wastes with Portland and alkali-slag cement pastes, *Cemento* **91**, 97–108 (1994).
11. Siliceous by-products for use in concrete, Final report of the 73 BSC RILEM Committee, 1988.
12. M. M. Sohaib, S. A. Ahmed, M. M. Balaha, Effect of fire and cooling mode on the properties of slag mortars, *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1533–1538 (2001).
13. R. J. Detwiler, C. A. Fapohunda, J. Natale, Use of supplementary cementing materials to increase the resistance to chloride ion penetration of concretes cured at elevated temperatures, *ACI Mater. J.*, **91**, 63–66 (1994).
14. T. Ramlochan, P. Zacarias, M. D. A. Thomas, R. D. Hooton, The effect of pozzolans and slag on the expansion of mortars cured at elevated temperature: part I expansive behaviour, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 807–814 (2003).
15. R. F. Bleszynski, R. D. Hooton, M. D. A. Thomas, C. A. Rogers, Durability of ternary blend concretes with silica fume and blast furnace slag: laboratory and outdoor exposure site studies, *ACI Mater. J.*, **99**, 499–508 (2002).
16. J. Bjornstrom, A. Martinelli, A. Matic, L. Borjesson, I. Panas, Accelerating effects of colloidal nano-silica for beneficial calcium-silicate-hydrate formation in cement, *Chem. Phys. Lett.*, **392**, 242–248 (2004).
17. T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano- SiO_2 , *Cem. Concr. Res.* **35**, 1943–1947 (2005).
18. B. W. Jo, C.-H. Kim, G.-H. Tae, J.-B. Park, Characteristics of cement mortar with nano- SiO_2 particles, *Construct. Build. Mater.*, **21**, 1351–1355 (2007).
19. H. Li, H.-G. Xiao, J.-P. Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 435–438 (2004).
20. H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou, Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement, *Wear*, **260**, 1262–1266 (2006).
21. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen, Influence of nano- SiO_2 addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume, *Construct. Build. Mater.*, **21**, 3, 539–545 (2007).
22. K. L. Lin, W. C. Chang, D. F. Lin, H. L. Luo, M. C. Tsai, Effects of nano- SiO_2 and different ash particle sizes on sludge ash-cement mortar, *J. Environ Manage*, **88**, 708–714 (2008).
23. D. F. Lin, K. L. Lin, W. C. Chang, H. L. Luo, M. Q. Cai, Improvements of nano- SiO_2 on sludge/fly ash mortar, *Waste Manage*, **28**, 1081–1087 (2008).
24. K. Sobolev, I. Flores, L. M. Torres-Martinez, P. L. Valdez, E. Zarazua, E. L. Cuellar, Engineering of SiO_2 nanoparticles for optimal performance in nano cementbased materials, In: Z. Bittnar, P. J. M. Bartos, J. Nemecek, V. Smilauer, J. Zeman, editors. *Nanotechnology in construction: proceedings of the NICOM3 (3rd international symposium on nanotechnology in construction)*, p. 139–148, Prague, Czech Republic 2009.
25. Y. Qing, Z. Zenan, S. Li, C. Rongshen, A comparative study on the pozzolanic activity between nano- SiO_2 and silica fume, *J. Wuhan Univ. Technol. – Mater. Sci. Ed.*, **21**, 153–157 (2008).
26. K. Sobolev, M. Ferrada-Gutiérrez, How nanotechnology can change the concrete world: part 2. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **84**, 16–19 (2005).
27. H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou, Flexural fatigue performance of concrete containing nano-particles for pavement, *Int. J. Fatig.*, **29**, 1292–1301 (2007).
28. Z. Li, H. Wang, S. He, Y. Lu, M. Wang, Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite, *Mater. Lett.*, **60**, 356–359 (2006).
29. E. J. Garboczi, D. P. Bentz, Modelling of the microstructure and transport properties of concrete, *Construct. Build. Mater.*, **10**, 293–300 (1996).
30. T.-P. Chang, J.-Y. Shih, K.-M. Yang, T.-C. Hsiao, Material properties of Portland cement paste with nano-montmorillonite, *J. Mater. Sci.*, **42**, 7478–7487 (2007).
31. W.-Y. Kuo, J.-S. Huang, C.-H. Lin, Effects of organo-modified montmorillonite on strengths and permeability of cement mortars, *Cem. Concr. Res.*, **36**, 886–895 (2006).

32. A. Nazari, S. Riahi, Microstructural, thermal, physical and mechanical behaviour of the self compacting concrete containing SiO₂ nanoparticles, *Mater. Sci. Eng. A.*, **527**, 7663–7672 (2010).
33. A. Nazari, S. Riahi, The Effects of TiO₂ Nanoparticles on Flexural Damage of Self-compacting Concrete, *Int. J. Damage. Mech.*, **20**, 1049-1072 (2011).
34. A. Nazari, S. Riahi, The effect of TiO₂ nanoparticles on water permeability and thermal and mechanical properties of high strength self-compacting concrete, *Mater. Sci. Eng. A.*, **528**, 756-763 (2010).
35. A. Nazari, S. Riahi, TiO₂ nanoparticles' effects on properties of self compacting concrete, *Cement Wapno Beton*, **3**, 167-181 (2011).
36. A. Nazari, S. Riahi, The effects of zinc dioxide nanoparticles on flexural strength of self-compacting concrete, *Composites Part B: Engineering*, **42**, 167-175 (2011).
37. A. Nazari, S. Riahi, Physical, mechanical and thermal properties of concrete in different curing media containing ZnO₂ nanoparticles, *Energy Build*, **43**, 1977-1984 (2011).
38. A. Nazari, S. Riahi, Limewater effects on properties of ZrO₂ nanoparticle blended cementitious composite, *J. Compos. Mater.*, **45**, 639-644 (2011).
39. A. Nazari, S. Riahi, Assessment of the effects of Fe₂O₃ nanoparticles on water permeability, workability, and setting time of concrete, *J. Compos. Mater.*, **45**, 923-930 (2011).
40. A. Nazari, S. Riahi, The effects of limewater on flexural strength and water permeability of Al₂O₃ nanoparticles binary blended concrete, *J. Compos. Mater.*, **45**, 1165-1172 (2011).
41. A. Nazari, S. Riahi, The effects of limewater on split tensile strength and workability of Al₂O₃ nanoparticles binary blended concrete, *J. Compos. Mater.*, **45**, 1059-1064 (2011).
42. A. Nazari, S. Riahi, The effects of TiO₂ nanoparticles on properties of binary blended concrete, *J. Compos. Mater.* **45**, 1181-1188 (2011).
43. A. Nazari, S. Riahi, Optimization mechanical properties of Cr₂O₃ nanoparticle binary blended cementitious composite, *J. Compos. Mater.*, **45**, 943-948 (2011).
44. ASTM C150, Standard Specification for Portland Cement, annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia, PA 2001.
45. ASTM C39, Standard Test Method for Flexural Strength of Cylindrical Concrete Specimens, ASTM, Philadelphia, PA 2001.
46. A. B. Abell, K. L. Willis, D. A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image Analysis of Cement-Based Materials, *Journal of Colloid and Interface Science*, **211**, 39-44 (1999).
47. K. Tanaka, K. Kurumisawa, Development of technique for observing pores in hardened cement paste, *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1435-1441 (2002).
48. J. Roncero, R. Gettu, Influencia de los superplastificantes en la microestructura de la pasta hidratada y en el comportamiento diferido de los morteros de cement, *Cemento Hormigón*, **832**, 12-28 (2002).
49. G. Hans-Érik, P. Pentti, Properties of SCC-especially early age and long term shrinkage and salt frost resistance, In: Å. Skarendahl, Ö. Petersson editors, Proceedings of the 1st international RILEM symposium on self-compacting concrete, RILEM Publications S.A.R.L., p. 211-225, Stockholm 1999.
50. H. W. Song, K. J. Byun, S. H. Kim, D. H. Choi, Early-age creep and shrinkage in self-compacting concrete incorporating GGBFS, In: K. Ozawa, M. Ouchi editors, Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete, Published by COMS Engineering Corporation, p. 413-422, Tokyo 2001.
51. T. A. Hammer, K. Johansen, Ø. Bjøntegaard, Volume changes as driving forces to self-induced cracking of Norwegian SCC, In: K. Ozawa, M. Ouchi editors, Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete, Published by COMS Engineering Corporation, p. 423-432, Tokyo 2001.
52. P. Turcry, A. Loukili, A study of plastic shrinkage of self -compacting concrete, In: O. Wallevik, I. Nielsson editors, Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self -compacting concrete, RILEM Publications S.A.R.L., p. 576-585, Reykjavik 2003.
53. G. Heirman, L. Vandewalle, The influence of fillers on the properties of self-compacting concrete in fresh and hardened state, In: O. Wallevik, I. Nielsson editors, Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete, RILEM Publications S.A.R.L., p. 606-618, Reykjavik 2003.
54. G. Ye, X. Xiu, G. De Schutter, A. M. Poppe, L. Taerwe, Influence of limestone powder as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes, *Cem. Concr. Comp.*, **29**, 2, 94-102 (2007).
55. C. Arya, Y. Xu, Effect of cement type on chloride binding and corrosion of steel in concrete, *Cem. Concr. Res.*, **25**, 4, 893-902 (1995).
56. R. B. Polder, de Rooij, Durability of marine concrete structures—field investigations and modelling, *Heron* **50**, 3, 133 (2005).
57. G. K. Glass, B. Reddy, N. R. Buenfeld, Corrosion inhibition in concrete arising from its acid neutralization capacity, *Corros. Sci.* **42**, 1587 (2000).
58. P. A. M. Basheer, P. R. V. Gilleece, A. E. Long, W. J. McCarter, Monitoring electrical resistance of concretes containing alternative cementitious materials to assess their resistance to chloride penetration, *Cem. Concr. Compos.* **24**, 437 (2002).
59. F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour, *Adv. in Cem. Res.*, **17**, 2, 77-89 (2005).
60. J. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, Hydration of Portland Cement, Structure and Performance of Cements, P. Barnes ed., Applied Science Publishers, pp. 284–285, Essex 1983.
61. S. Grzeszczyk, G. Lipowski, Effect of content and particle size distribution of high calcium fly ash on the rheological properties of cement pastes, *Cem. Concr. Res.*, **27**, 6, 907–916 (1997).
62. E. Fernandez, F. J. Gil, M. P. Ginebra, F. C. M. Driessens, J. A. Planell, S. M. Best, Production and characterisation of new calcium phosphate bone cements in the CaHPO₄-a-Ca₃(PO₄)₂ system: pH, workability and setting times, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, **10**, 223–230 (1999).
63. F. Massazza, The role of the additions to cement in the concrete durability, *Cemento 84* (October-December), 359-382 (1987).
64. National Material Advisory Board, Concrete durability: A multi-billion dollar opportunity, NMAB-437, Washington: National Academy Press 1987.