

Wpływ nanokrzemionki na mrozoodporność zapraw z cementu z dodatkiem popiołu lotnego, dojrzewających w warunkach korozyjnych, w różnych temperaturach

Effect of nano silica on freeze-thaw resistance of cement-fly ash mortars, cured in corrosive condition at different temperature

Słowa kluczowe: zamrażanie i rozmrażanie, nanokrzemionka, popiół lotny, hydratacja, ekspansja

Keywords: freeze-thaw; nano silica; fly ash; hydration; volume expansion

1. Wprowadzenie

Obecnie w Chinach bardzo intensywnie rozwijane są linie do przesyłu bardzo wysokich napięć, a do 2017 roku eksploatowanych było co najmniej 19 400 km takich linii. Szereg linii przecina zamarzające płaskowyże, a betonowy fundament wieży energetycznej narażony jest na zamrażanie i rozmrażanie, co zmniejsza jego wytrzymałość. W wyniku pogorszenia właściwości mechanicznych betonowego fundamentu pojawiają się zagrożenia bezpieczeństwa. W większości przypadków naprawa jest trudna i kosztowna, ponieważ beton do budowy fundamentów musi być transportowany na bardzo duże odległości, przez obszary niezamieszkałe. W związku z tym zwiększona trwałość betonu na fundamenty wież energetycznych ma ogromne znaczenie dla ogólnej trwałości elektrycznej linii przesyłowej.

Powszechnie uważa się, że zamrażanie i rozmrażanie betonu w obecności soli w roztworze przyspiesza jego korozję (1-4). Agresywne wody gruntowe mogą zawierać siarczany i chlorki, a jony te bezpośrednio wpływają na trwałość betonu. Jak podaje literatura, beton narażony na kontakt z siarczanami ulega korozji związanej z powstawaniem ettringitu lub gipsu, co powoduje wzrost objętości i powstawanie spękań (5). Chlorki mogą wnikać do wnętrza betonu i migrować aż do powierzchni stalowych prętów zbrojeniowych, powodując korozję stali, co również jest przyczyną pęknięcia i bardzo pogarsza wytrzymałość mechaniczną betonu zbrojonego (6). Pęknięcia w betonie stanowią drogi szybkiego transportu roztworów agresywnych jonów do jego wnętrza, co przyspiesza proces korozji (7). Ponadto beton układany w zamrożonej glebie dojrzewałby w warunkach korozyjnych, co miałoby również niekorzystny wpływ na jego trwałość, a cykle zamrażania i rozmrażania mogłyby tylko przyspieszyć pogorszenie podstawowych właściwości betonowych fundamentów (8).

1. Introduction

Currently, extra-high voltage electric transmission lines are quickly developed in China, and by 2017, at least 19,400 km of such lines were under operation. Several lines cross the plateau frozen soil and transmission tower foundation casted of concrete serves under freeze-thaw and salts attack, so its durability faces the tough challenges. Once foundation concrete was damaged and mechanical performance was deteriorated, security risks would appear. In most cases, repair would be not easy and the cost might be extremely high, because the foundation concrete distributes in a long line and exists in uninhabited area. Consequently, augmenting durability of foundation concrete of transmission tower is of great importance to the stability of electric transmission line.

It is generally believed that under freeze-thaw and in presence of salts, the damage of the concrete would be accelerated (1-4). Aggressive ground waters may contain sulphates and chlorides, and these ions influence the durability of concrete. As reported in the literature, concrete servicing under sulphate condition, may be corroded by sulphate ions with volume expansion as a result of the formation of ettringite or gypsum, resulting in cracking (5). The chloride may penetrate inside concrete block and migrate to the surface of steel rebars, resulting in steel corrosion which would also cause cracking and significantly degenerate the mechanical performance of the reinforced concrete (6). Along the cracking, the aggressive ions can more easily penetrate into the inside to accelerate the corrosion process (7). Furthermore, concrete casted in frozen soil would be cured under corrosive environment and this would also have negative effect on the durability. Additionally, freeze-thaw condition can accelerate the corrosion and degeneration of the basic performance of the foundation concrete (8).

Corresponding author: Jun Ren; Email: renjun@cabrtech.com

Zgodnie z danymi literaturowymi trwałość betonu na zamrażanie-rozmrażanie oraz odporność na agresywne roztwory można polepszać stosując dodatki mineralne (9-11). Popiół lotny [PI], uboczny produkt spalania węgla w elektrowniach, był szeroko stosowany jako dodatek do betonu w ostatnich dziesięcioleciach. Mohammed (11) wykazał, że dodatek 30% popiołu lotnego do betonu znacznie zwiększył jego późną wytrzymałość i odporność na korozję powodowaną przez wodę morską. Chung (12) podaje, że popiół lotny utrudnia dyfuzję jonów chlorkowych i polepsza trwałość betonu. Niektóre badania wykazały, że dodatek granulowanego żużla wielkopieczowego może również znacznie zmniejszyć spadek wytrzymałości betonu, narażonego na środowisko korozyjne (13-15). Poprawę podstawowych właściwości betonu w wyniku dodatków mineralnych, na przykład odporność na korozję chemiczną, zawdzięczamy reakcji pucolanowej, efektowi mikrowypełniacza, który zagęszcza strefę przejściową [SP] oraz zmienia strukturę porów (16-20).

Stosowaniem nanomateriałów szczególnie zainteresowało się budownictwo, zwłaszcza ich dodatkiem do zapraw i betonów (21). Nanomateriały mogą znacznie poprawiać podstawowe właściwości materiałów wiążących, w tym wytrzymałość na ściskanie, natomiast w przypadku betonu polepszyć strukturę porów i zwiększyć szczelność, co ogólnie bardzo korzystnie wpływa na trwałość (22, 23). Wpływ krzemionki koloidalnej lub nanokrzemionki [NK], w ilości 4%, na wytrzymałość na ściskanie betonów zawierających około 50% popiołu lotnego badał Li (24). Jego wyniki wykazały poprawę zarówno wczesnej, jak i po długim czasie wytrzymałość betonu. Wykazano również, że w betonach z dodatkiem 2% NK dyfuzja chlorków jest mniejsza o 60%, w porównaniu z próbką referencyjną (25, 26). Korzystne działanie nanomateriałów polega na roli heterozarodków krystalizacji nanocząsteczek, które przyspieszają hydratację cementu. Natomiast NK uczestniczy również w hydratacji cementu, wchodząc w reakcję pucolanową z wodotlenkiem wapnia, co zwiększa zawartość fazy C-S-H i poprawia strukturę porów (27-29).

W tej pracy opisano badania zapraw zawierających PI i NK, dojrzewających w roztworze zawierającym siarczany i chlorki. Kontrolowano również temperaturę tego roztworu w trakcie dojrzewania. Wytrzymałość na ściskanie zbadano po 90 dniach dojrzewania w tym roztworze korozyjnym. Zmierzono spadek wytrzymałości po 50 cyklach zamrażania i rozmrażania. Rozkład wielkości porów zbadano za pomocą porozymetrii rtęciowej i absorpcji wody, a skład fazowy rentgenograficznie oraz za pomocą termogravimetrii [TG]. Mikrostrukturę strefy kontaktowej obserwowano pod skaningowym

According to the literature data, durability of concrete under freeze-thaw and aggressive ions condition can be promoted by addition of supplementary cementitious materials (9-11). Fly ash [FA], a by-product from coal fired power plant, has been widely used as supplementary material in concrete in the past decades. Mohammed (11) showed, that incorporating 30 % of fly ash into concrete significantly increased the later strength and improved resistance to corrosion caused by seawater. Chung (12) reported that fly ash could obviously hinder the diffusivity of chloride ions and improve the durability of concrete. Some studies have shown that the incorporation of ground blastfurnace slag could also significantly reduce the strength loss of cement concrete exposed to corrosive environment (13-15). The reason for the improvement of concrete basic performance, such as chemical corrosion resistance, by addition of supplementary cementitious materials [e.g. fly ash] is reported to relate to the pozzolanic reaction of additives to optimize the hydrates as well as the good micro-aggregate acting as filling effect to densify the interfacial transition zone [ITZ] and refining the pore structure (16-20).

Furthermore, the use of nano materials has received particular interest in construction materials, especially in cement mortar and concrete (21), because nano materials can noticeably improve the basic performance of cement-based materials, including enhancing the compressive strength, refining the pore structure, and decreasing permeability, with great benefits to the durability (22, 23). The effect of colloidal silica or nano silica [NS] in the content of 4 % by mass of cement on compressive strength of high volume fly ash concrete containing 50 % of fly ash was studied by Li (24). The results showed the improvement in both short-term and long-term compressive strength due to NS addition. It was also proved that concretes containing 2 % of NS could reduce chloride penetration by more than 60 %, compared to the reference (25, 26). The mechanism behind positive effect of nano materials is that nanoparticles not only act as an nucleation seed to induce cement hydration, but also participate into hydration as a result of the pozzolanic reaction of NS and calcium hydroxide [CH], producing higher amount of hydrates leading to calcium hydroxide content reduction and the pore structure refinement (27-29).

In this study, mortars containing FA and NS were prepared, and cured under chloride-sulphate solution. The curing temperature was also considered. At the age of 90 days, the compressive strength was examined and the loss ratio of strength after 50 freeze-thaw cycles was also calculated. The pore structure was investigated with mercury intrusion porosimetry [MIP] and water

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY POPIOŁU LOTNEGO I CEMENTU, % MASOWE
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENT AND FLY ASH, % BY MASS

Tienki	LOI/ straty prażenia	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
Cement	3.56	22.18	5.88	3.57	2.00	59.41	1.80	0.64	0.13
FA / popiół lotny	6.53	55.31	28.63	3.65	0.68	3.80	0.43	0.13	0.76

mikroskopem elektronowym. Zbadano zmiany mrozoodporności zapraw cementowo-popiołowych z dodatkiem NK. Wyniki badań dostarczyły wskazówek dotyczących projektowania betonu do robót w zamrożonym gruncie.

2. Część doświadczalna

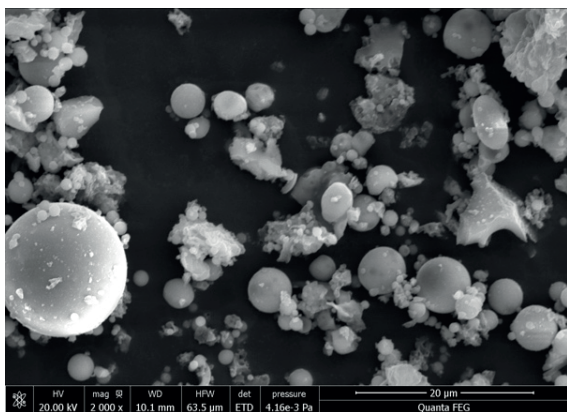
2.1. Materiały

2.1.1. Cement i popiół

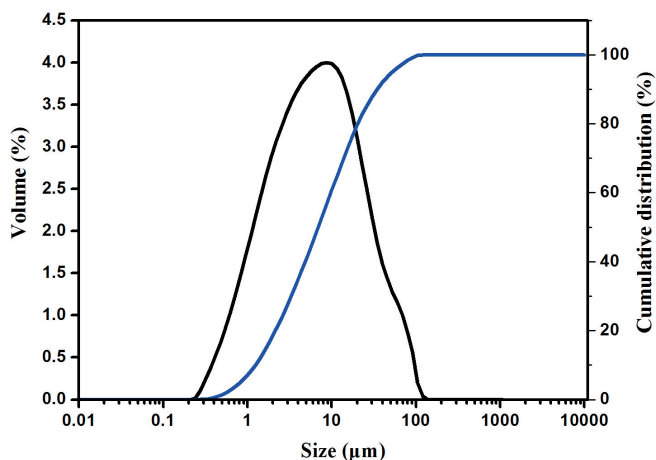
W doświadczeniach stosowano cement portlandzki 42,5 z wytwórni Wuhan Yadong Cement Co. Ltd, zgodnego z chińską normą GB175-2007. Zastosowany popiół lotny dostarczył Wuhan Yangluo Power Plant, Wuhan, prowincja Hubei, a był zgodny z wymaganiami chińskiej normy GB/T 1596-2005. Rysunki 1a i 1b przedstawiają odpowiednio popiół lotny oraz jego rozkład wielkości cząstek. Skład chemiczny cementu i popiołu lotnego przedstawiono w tabelicy 1.

2.1.2. Nanokrzemionka

Do badań użyto nanokrzemionkę [NK] w proszku. Średnia średnica cząstek wynosiła około 15 nm, co pokazano na obrazie TEM, rysunek 2.



(a)



(b)

Rys. 1. Obraz pod mikroskopem elektronowym (a) i rozkład wielkości ziaren (b) popiołu lotnego.

Fig. 1. (a) SEM image and (b) particle size distribution of FA

absorption, as well as the hydrates were determined with X-ray diffraction [XRD] and thermogravimetry [TG]. The microstructure of ITZ was assessed with SEM-EDS. The reason for the improvement in freeze-thaw resistance of cement-fly ash system with NS was revealed. Such results are expected to offer guidance on the design of concrete in frozen soil environment.

2. Experimental

2.1. Materials

2.1.1. Cement and fly ash

Portland cement 42.5 in accordance with the requirements of GB175-2007 Chinese standard, produced by Wuhan Yadong Cement Co. Ltd. was used in this study. Fly ash from Wuhan Yangluo Power Plant, Wuhan, Hubei province, of properties in accordance with the requirements of Chinese standard GB/T 1596-2005, was used in the experiments. SEM image and particle size distribution of FA are shown in Fig. 1. The chemical composition of cement and fly ash was obtained by X-ray fluorescence analysis [XRF], and the results are shown in Table 1.

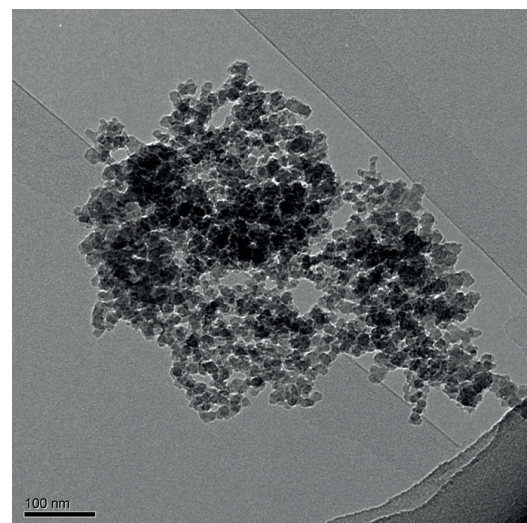
2.1.2. Nano silica

The powder nano silica [NS] was used in this study. The average particle diameter is about 15 nm which can be indicated from the TEM image as shown in Fig. 2.

Polycarboxylate superplasticizer [PCE] was used in the experiments, in order to achieve the same fluidity (30, 31).

2.2. Sample preparation

Mix proportion of mortars is presented in Table 2. Cement and fly ash were firstly mixed, and then the NS suspension, containing PCE and water, was added. After being stirred for 30 s, sand was added into the container within 30 s, and stirred together for 90



Rys. 2. Nanokrzemionka pod mikroskopem świetlnym

Fig. 2. TEM image of nano silica

2.2. Przygotowanie próbek

Składy badanych zapraw zamieszczono w tablicy 2. Aby utrzymać konsystencję zapraw na stałym poziomie zastosowano superplastyfikator polikarboksyłanowy. Zaprawy sporządzono mieszając najpierw cement i popiół lotny, a następnie dodawano wodną zawiesinę NK zawierającą również superplastyfikator. Całość mieszano 30 sekund, następnie przez 30 sekund dodawano piasek i mieszano przez kolejne 90 sekund. Z zaprawy formowano beleczki o wymiarach 40×40×160 mm. Zawiesinę NK przygotowano mieszając 150g wody z superplastyfikatorem, a następnie dyspergowano falami ultradźwiękowymi.

Próbki dojrzewały w warunkach normowych [$>90\%$ RH i $20\pm 1^\circ\text{C}$] przez 24 godziny. Następnie próbki przenoszono do roztworu korozyjnego, zawierającego 160 g Na_2SO_4 i 11 g NaCl w litrze, w którym dojrzewały przez kolejne 89 dni. Próbki dojrzewały w różnych temperaturach: 5°C , 25°C i 40°C . Całkowity czas dojrzewania wynosił 90 dni. Próbki służyły do pomiarów wytrzymałości na ściskanie, mrozoodporności oraz absorpcji wody. Próbki do tych badań pobrane z pozostałości po badaniach wytrzymałości, ucierano ręcznie, tak aby powstały proszek przechodził przez sito o boku oczka $45\ \mu\text{m}$. Do badania strefy przejściowej również wykorzystano pozostałości po badaniach niszczących.

Dodatkowo przygotowano również próbki zaczynów cementowych, które dojrzewały w tych samych warunkach i posłużyły do badań porowatości metodą rębciową i MRJ.

2.3. Metody badań

2.3.1. Wytrzymałość na ściskanie

Wytrzymałość na ściskanie oznaczono zgodnie z normą ASTM C39, przy szybkości narastania siły 2,4 kN/s. Każdy podany wynik jest średnią z trzech pomiarów.

Tablica 2 / Table 2

SKŁADY BADANYCH ZAPRAW

MIX PROPORTIONS OF MORTAR

No. Oznaczenia	Temperature Temperatura, $^\circ\text{C}$	NS Nanokrzemionka, %	Cement, g	FA Popiół lotny, g	NS Nanokrzemionka, g	Sand Piasek, g	Water Woda, g
N0-5	5	0	315	135	-	1350	225
N1-5	5	1.0	310.5	135	4.5	1350	225
N1.5-5	5	1.5	306	135	9.0	1350	225
N2-5	5	2.0	301.5	135	13.5	1350	225
N0-25	25	0	315	135	-	1350	225
N1-25	25	1.0	310.5	135	4.5	1350	225
N1.5-25	25	1.5	306	135	9.0	1350	225
N2-25	25	2.0	301.5	135	13.5	1350	225
N0-40	40	0	315	135	-	1350	225
N1-40	40	1.0	310.5	135	4.5	1350	225
N1.5-40	40	1.5	306	135	9.0	1350	225
N2-40	40	2.0	301.5	135	13.5	1350	225

s. Then, the mortar was cast in the 40 mm × 40 mm × 160 mm moulds. NS suspension was prepared by mixing 150 g of water and superplasticizer, and then dispersed by ultrasonic waves.

These specimens were cured under the standard condition: $>90\%$ R.H. and $20\pm 1^\circ\text{C}$, for 24 h. Thereafter, they were cured in corrosive solution, which was the water solution containing 160 g/dcm³ of NaCl and 11 g/dcm³ of Na_2SO_4 , as artificial sea water, at different temperatures: 5°C , 25°C and 40°C for 89 days, so the total curing time was 90 days. Then measurements of compressive strength, freeze-thaw resistance, and water absorption were conducted. Small pieces remaining after strength measurements were grinded by hand, and the powder, which could pass 45 μm sieve, was used for XRD and DTA and TG analysis. These small pieces were also prepared for the investigations of ITZ.

Additionally, the cement pastes were prepared and cured in the same conditions as the mortar, for the measurement of pore structure and NMR.

2.3. Methods

2.3.1. Compressive strength

The compressive strength of mortars was determined in accordance with ASTM C39 standard, at a loading rate of 2.4 kN/s. For each curing age, three specimens were tested and the average was considered as the result.

2.3.2. Water absorption

The water absorption of cement mortars were tested after 90 days according to GB/T 17671. The specimens were dried in an oven at the temperature of $80 \pm 2^\circ\text{C}$ for 48 h, and then removed and cooled to room temperature. Then the mass of the sample [G_0] was weighted, and immersed into water at the temperature of $20 \pm 2^\circ\text{C}$ for 48 h. Then after, the sample was taken out of the water.

2.3.2. Absorpcja wody

Absorpcję wody stwardniałych zapraw badano po 90 dniach, zgodnie z normą GB/T 17671. Najpierw próbki suszono w temperaturze $80 \pm 2^\circ\text{C}$ przez 48h, po czym ochłodzono do temperatury otoczenia. Następnie próbkę ważono [G_0] po czym zanurzano w wodzie, w temperaturze $20 \pm 2^\circ\text{C}$, przez 48 godzin. Po tym czasie próbkę wyjmowano z wody, osuszano ręcznikiem w celu usunięcia wody z powierzchni oraz ponownie ważono [G_1]. Absorpcję wody obliczono z wzoru:

$$W_A = \frac{G_1 - G_0}{G_0}$$

gdzie:

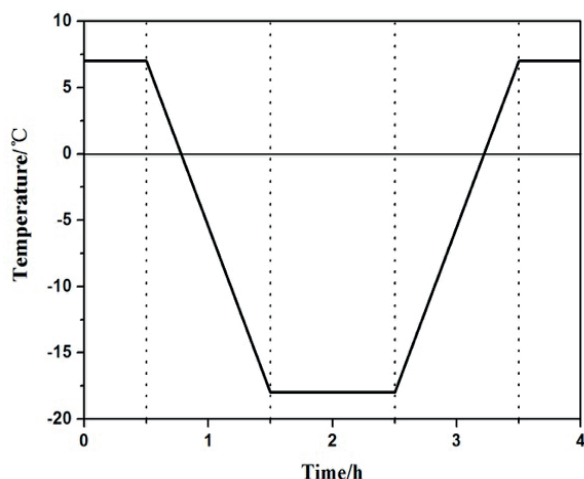
W_A - absorpcja wody, %,

G_0 - masa próbki po wysuszeniu, g,

G_1 - masa próbki po adsorpcji wody, g.

2.3.3. Mrozoodporność

Badanie mrozoodporności przeprowadzono metodą szybkiego zamrażania, według chińskiej normy GB/T 50082-2009. Zastosowano 50 cykli zamrażania i rozmrażania. Mrozoodporność określono jako utratę wytrzymałości na ściskanie. Jeden cykl zamrażania i rozmrażania wynosił 4 godziny, a zmianę temperatury w jednym cyklu pokazano na rysunku 3.



Rys. 3. Zmiany temperatury cyklu zamrażanie-rozmrażanie

Fig. 3. Temperature profile of freeze-thaw test

2.3.4. Skład fazowy

Badanie składu fazowego przeprowadzono za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego D/Max-RB, [Rigaku, Japonia] z promieniowaniem CuK_α . Prędkość kątowna wynosiła $4^\circ/\text{min}$, a krok $0,02^\circ$. Próbkę badano w zakresie od 5° do 70° . Dane opracowano za pomocą oprogramowania Jade 5.0.

Pomiary TG-DSC przeprowadzono na aparacie STA449c/3/G firmy Netzsch, w atmosferze powietrza. Zakres temperatur wynosił od 20°C do 1000°C , a szybkość ogrzewania $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Wyniki pozwoliły na określenie zawartości wodorotlenku wapnia (32,33), którego zawartość wyrażono jako % masowy próbki.

Samples were towel dried to remove the water from the surface and the sample [G_1] was weighted again. Water absorption was calculated as follows:

$$W_A = \frac{G_1 - G_0}{G_0}$$

where:

W_A - water absorption, %,

G_0 - the mass of the specimen after drying, g,

G_1 , the mass of the specimen after adsorbing water, g.

2.3.3. Freeze-thaw resistance

The measurement of freeze-thaw resistance was carried out according to quick freezing method of Chinese standard GB/T 50082-2009, and 50 freeze-thaw cycle was applied. The freeze-thaw resistance was taken as compressive strength loss. One freeze-thaw cycle period was 4 h, and the temperature regime in one cycle is shown in Fig. 3.

2.3.4. Phase analysis

The XRD patterns were conducted with X-ray D/Max-RB Diffractometer, [Rigaku, Japanese] with Cu K_α radiation and a current of 40 mA and 40 kV, at a speed of $4^\circ/\text{min}$ and a step of 0.02° within the range from 5° to 70° . The data was processed with Jade 5.0 software.

TG-DSC measurements were carried out with the STA449c/3/G apparatus [Netzsch, Germany]. Temperature range was 20°C - 1000°C under an atmosphere of flowing air, and heating rate was $10^\circ\text{C}/\text{min}$. With the results, the accurate content of calcium hydroxide [CH] was obtained (32, 33), and the results were presented as % by mass of the ignited sample.

2.3.5. Analysis of C-S-H gel by ^{29}Si -NMR

To further verify the effect of NS on hydration of cement-FA paste, the hydration products were examined with ^{29}Si MAS NMR. As reported in the literature (22, 23), six peaks can be found in NMR spectrum of hydrated cement-FA paste; Q^1 [chain-end groups], Q^2 [middle-chain groups], and $Q^2(1Al)$ [middle-chain groups where one of the adjacent tetrahedral sites is occupied by Al^{3+}] represent the Si-O_4 tetrahedron in hydration products. Q^0 represents the Si-O_4 tetrahedron in unhydrated cement phases, and Q^3 and Q^4 represent the Si-O tetrahedron in FA. A Bruker Advance III400 spectrometer was adopted to carry out ^{29}Si -NMR [solid-state nuclear magnetic resonance], operating at 79.5 MHz, with rotation frequency of 5 kHz and the delay time of 10 s. Tetramethylsilane was the standard for ^{29}Si . The data was processed with commercial solid-state NMR software package. During the deconvolution of ^{29}Si NMR spectra, the peak was fitted, and the peak shapes were constrained with Gaussian function. The main chain length [MCL] of C-S-H gel and the ratio of Si in C-S-H substituted by Al were calculated as follows (34, 35):

2.3.5. Badania fazy C-S-H metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

Aby dokładnie zbadać wpływ NK na hydratację zaczynów z cementu z dodatkiem popiołu oznaczono ^{29}Si za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego. Jak podaje literatura (22, 23) w widmie ^{29}Si -NMR stwardniałych zaczynów cementowo popiołowych można wyróżnić sześć pików, oznaczonych jako: Q^1 [grupy końcowe łańcuchów], Q^2 [grupy środkowe łańcuchów] i $Q^2(\text{Al})$ [grupy środkowe łańcuchów, w których jedno z sąsiednich połączeń o koordynacji tetraedrycznej zajmuje glin], które wszystkie oznaczają tetraedry Si-O_4 w hydratych. Pik Q^0 odnosi się do tetraedrów Si-O_4 w nieuwodnionych fazach klinkierowych, a Q^3 i Q^4 są tetraedrami Si-O_4 w PI. Badania ^{29}Si -NMR wykonano spektrometrem masowym Bruker Advance III400 NMR do badania magnetycznego rezonansu jądrowego próbek w stanie stałym. Spektrometr pracował z częstotliwością pola magnetycznego 79,5 MHz, częstotliwość rotacji próbki wynosiła 5kHz, a czas relaksacji 10 s. Jako wzorzec ^{29}Si zastosowano tetrametylosilan. Dane opracowano za pomocą komercyjnego oprogramowania NMR. Do dekonwolucji widm ^{29}Si NMR zastosowano matematyczne dopasowanie kształtu pików do rozkładu Gaussa. Dominującą długość łańcuchów [DDL] fazy C-S-H oraz stosunek Si podstawionego przez Al w tej fazie obliczano następująco (34, 35):

$$MCL = \frac{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 3I[Q^2(\text{Al})]}{Q^1}$$

$$Al / Si = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]}$$

Stopień hydratacji PI i cementu obliczono następująco:

$$A_{FA}(\%) = 1 - \frac{I(Q^3 + Q^4)}{I_0(Q^3 + Q^4)}$$

$$A_C(\%) = 1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)}$$

gdzie:

$I(Q^0)$, $I(Q^1)$, $I(Q^2)$ i $I[Q^2(\text{Al})]$ to intensywność sygnałów Q^0 , Q^1 , Q^2 i $Q^2(\text{Al})$ w zhydratyzowanym zaczynie cementowo-popiołowym. $I_0(Q^0)$, $I_0(Q^3)$ i $I_0(Q^4)$ to intensywności sygnałów Q^0 , Q^3 i Q^4 w bezwodnej mieszaninie cementowo-popiołowej.

2.3.6. Porowatość

Rozkład wielkości porów oznaczono za pomocą porozymetrii rtęciowej [Auto Pore IV 9510, USA]. Obliczenia rozkładu wielkości porów oparto na następujących założeniach: pory mają kształt kulisty, napięcie powierzchniowe rtęci wynosi 480 mN/m, a kąt zwilżania wynosi 140°.

2.3.7. Badanie strefy przejściowej

Do badań strefy przejściowej stosowano próbki zapraw wysuszonych w próżni, a także napylnych złotem. Obserwacje mikrostruktury przeprowadzono pod skaningowym mikroskopem

$$MCL = \frac{2I(Q^1) + 2I(Q^2) + 3I[Q^2(\text{Al})]}{Q^1}$$

$$Al / Si = \frac{0.5I[Q^2(\text{Al})]}{I(Q^1) + I(Q^2) + I[Q^2(\text{Al})]}$$

Reaction degree of FA and cement was also calculated as follows:

$$A_{FA}(\%) = 1 - \frac{I(Q^3 + Q^4)}{I_0(Q^3 + Q^4)}$$

$$A_C(\%) = 1 - \frac{I(Q^0)}{I_0(Q^0)}$$

Where, $I(Q^0)$, $I(Q^1)$, $I(Q^2)$ and $I[Q^2(\text{Al})]$ represent the intensities of peaks Q^0 , Q^1 , Q^2 and $Q^2(\text{Al})$ in hydrated cement-FA paste, respectively. $I_0(Q^0)$, $I_0(Q^3)$, and $I_0(Q^4)$ represent the intensities of peaks Q^0 , Q^3 , and Q^4 in unhydrated cement-FA mixture.

2.3.6. Pore structure

Pore structure was measured with Mercury intrusion porosimetry [Auto Pore IV 9510, America]. The calculation of pore distribution is based on the assumption that the pores are spherical in shape, with the surface tension of mercury 480 mN/m and contact angle of 140°.

2.3.7. Analysis of ITZ

The mortar samples were dried under vacuum and coated with a thin layer of gold, and then, a scanning electron microscope [SEM-EDS, JSM-5610LV, Japan] equipped with an energy dispersive spectrometer [EDS, made by EDAX Inc., USA] was employed to observe the microstructure. Based on EDS, different phases can be reflected from different colours, and the element content [C] in each phase and the ratio of each phase [A] in the whole image can be read from the EDS data. Based on these results, the average Ca/Si ratio in ITZ and the Ca/Si ratio of each phase can be calculated as follow (36):

$$\text{Ca/Si in n phase} = C_{n-\text{Ca}}/C_{n-\text{Si}}$$

$$\text{Average Ca/Si in whole image} = \Sigma (C_{n-\text{Ca}} \times A_n) / \Sigma (C_{n-\text{Si}} \times A_n)$$

$C_{n-\text{Ca}}$ and $C_{n-\text{Si}}$ means Ca and Si content in n phase, and this phase occupied A_n ratio in this SEM image.

3. Results and Discussion

3.1. Freeze-thaw resistance

Effect of NS on compressive strength of cement with fly ash mortars cured for 90 days in corrosive solution, at different temperature was discussed, and the results are shown in Fig. 4(a). It can be seen that addition of NS increases the compressive strength, regardless of the curing temperature, and higher dosage of NS results in higher effect. Furthermore, with the increase in curing temperature, the strength is also increased, because hydration process is accelerated at higher temperature. The strength of the

elektronowym [SEM-EDS, JSM-5610LV, Japonia] wyposażonym w spektrometr dyspersji energii [EDS, EDAX Inc., USA]. W oparciu o ten spektrometr fazy można rozróżnić na podstawie kolorów i identyfikować na podstawie zawartości określonego pierwiastka [C], w danej fazie. Stosując analizę obrazu można również oszacować udział każdej z faz w badanym obszarze. Na podstawie wyników obliczono średni stosunek Ca/Si w strefie przejściowej i stosunek Ca/Si w każdej faz, w sposób następujący (36):

$$\text{Ca/Si w fazie } n = C_{n-\text{Ca}}/C_{n-\text{Si}}$$

$$\text{Średni stosunek Ca/Si w całym obrazie} = \frac{\sum(C_{n-\text{Ca}} \times A_n)}{\sum(C_{n-\text{Si}} \times A_n)}$$

$C_{n-\text{Ca}}$ i $C_{n-\text{Si}}$ oznaczają zawartość Ca i Si w fazie n , a faza ta zajmuje obszar A_n na całym obrazie mikroskopowym.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Mrozoodporność

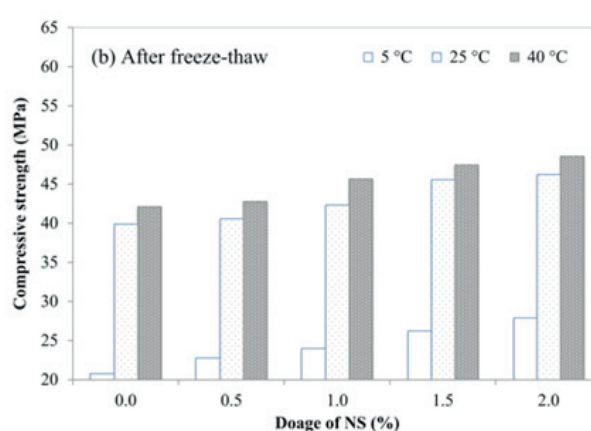
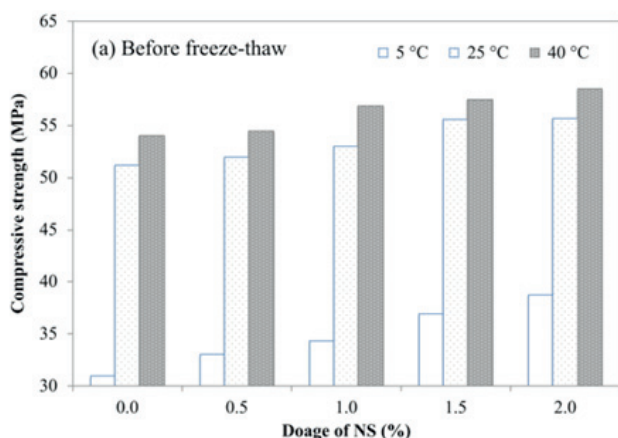
Zbadano wpływ dodatku NK na wytrzymałość na ściskanie zapraw cementowo-popiołowych dojrzewających przez 90 dni w roztworze korozyjnym, w różnych temperaturach. Wyniki przedstawiono na rysunku 4(a). Widać, że próbki z dodatkiem NK mają większą wytrzymałość na ściskanie, niezależnie od temperatury dojrzewania, a zwiększenie dodatku NK zwiększa ten efekt. Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania, rośnie również wytrzymałość na ściskanie, ponieważ proces hydratacji przebiega szybciej w wyższej temperaturze. Wytrzymałość próbek dojrzewających w temperaturze 5°C jest znacznie mniejsza niż dojrzewających w 25°C, natomiast zwiększenie temperatury dojrzewania do 40°C spowodowało już tylko nieznaczny przyrost wytrzymałości.

Jak widać na rysunku 4(b), wytrzymałość na ściskanie, po 50 cyklach zamarzania-rozmrażania, jest znacznie mniejsza. Utratę wytrzymałości pokazano na rysunku 5. Można zauważyć, że przy zwiększaniu dodatku NK zmniejsza się spadek wytrzymałości, a wynik ten wykazał, że dodatek NK w zaprawach cementowo-popiołowych powoduje wzrost mrozoodporności. Ponadto temperatura dojrzewania również wpływa na mrozoodporność.

samples cured at 5 °C is much lower than these cured at 25°C, and further increase of curing temperature to 40°C can only increase the strength slightly.

As shown in Fig. 4(b), 50 freeze-thaw cycles obviously reduces the compressive strength. The compressive strength loss ratio is shown in Fig. 5. It can be seen that with increasing dosage of NS, the strength loss is reduced, and this result indicates that addition of NS in cement-fly ash system can promote the freeze-thaw resistance. Furthermore, the curing temperature can also affect the freeze-thaw resistance. At the curing temperature of 5°C, the loss of strength is about 30%, while that for 25°C and 40°C is further reduced to be less than 22%. This result indicates that the concrete cured at higher temperature would enhance its freeze-thaw resistance ability. Accordingly, the curing temperature is considered as one of the main factors influencing the freeze-thaw resistance, and it also implies that the concrete cured at low temperature would have weaker freeze-thaw resistance ability.

As reported in the literature, the strength is closely related to the hydration process, microstructure of ITZ, and pore structure of the samples. Two aspects should be considered in cement-NS-fly ash mortars. One is that nano particle can exert the filling effect on densifying the whole structure, including refining the pore structure and improving the microstructure of ITZ. The other is the promoted hydration of the system which can produce higher amount of hydrates, not only contributing to the strength but also refining the pore structure and improving microstructure of ITZ (37, 38). And the reason for the promoted hydration by NS can be revealed: NS can react with CH to induce the hydration of cement phases. NS can also act as nucleation seeds and thus influence the formation of hydrates to increase the higher hydration degree. Additionally, in aggressive environment, corrosion behaviour is also influencing the strength. In this study, the mortar was cured in chloride-sulphate solution, and the sulphate and chloride ions could participate in hydration reaction. It is well known that chlorine is a strong accelerator of hydration, however, longer chloride ions attack the pH decrease is causing and calcium leaching from cement hydrates took place. The formation of gypsum and



Rys. 4. Wpływ dodatku nanokrzemionki na wytrzymałość na ściskanie.

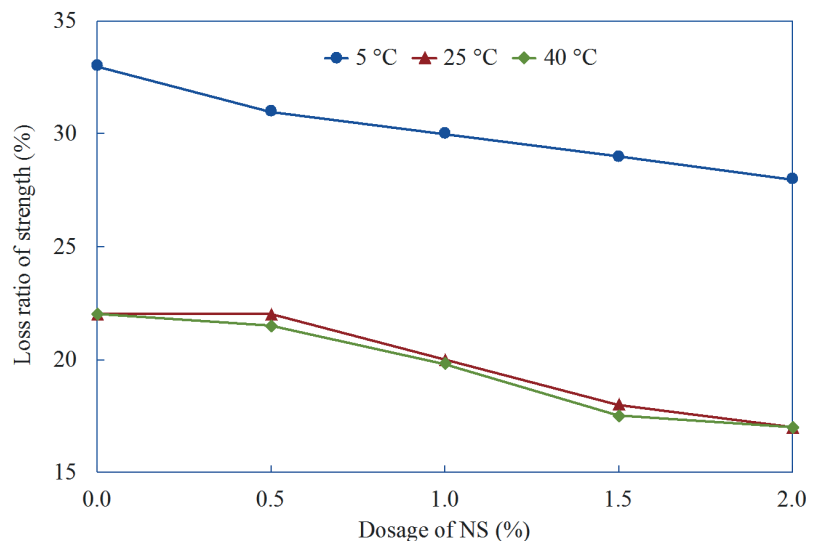
Fig. 4. Effect of NS on compressive strength

W temperaturze dojrzewania 5°C spadek wytrzymałości wynosi około 30%, podczas gdy w temperaturze 25°C i 40°C jest to nie więcej niż 22%. Wynik ten wykazał, że zaprawa dojrzewająca w wyższej temperaturze ma większą mrozoodporność. W związku z tym temperaturę dojrzewania uznano za jeden z głównych czynników wpływających na mrozoodporność. Oznacza to także, że zaprawa dojrzewająca w niskich temperaturach osiągnie mniejszą mrozoodporność.

Jak podaje literatura, wytrzymałość jest ściśle powiązana z procesem hydratacji, mikrostrukturą strefy przejściowej i strukturą porów w próbkach. W zaprawach z cementu popiołowego z dodatkiem NK należy wziąć pod uwagę dwa aspekty. Jednym jest efekt mikro-wypełniacza nanocząstki, powodujący zagęszczanie mikrostruktury, w tym również wypełnienie porów i poprawę budowy strefy kontaktowej. Drugim jest przyspieszenie hydratacji, dzięki czemu powstaje większa ilość hydratów, co przyczynia się nie tylko do wzrostu wytrzymałości, ale również zmienia strukturę porów i poprawia mikrostrukturę strefy kontaktowej (37, 38). Przyczyną przyspieszenia hydratacji przez NK może być reakcja z CH, powstającym podczas hydratacji faz klinkierowych. NK może również odgrywać rolę heterozarodków, a zatem wpływać na powstawanie hydratów, co ogólnie przyspiesza proces hydratacji. Dodatkowo uszczelnienie mikrostruktury w agresywnym środowisku, wpływa również na wytrzymałość. W tej pracy zaprawy dojrzewały w środowisku siarczano-chlorkowym, więc jony siarczanowe i chlorkowe uczestniczyły w hydratacji. Jeśli w układzie znajdują się siarczany i chlorki to w trakcie hydratacji powstaje gips, ettringit i sól Friedela, co wpływa na przebieg hydratacji, a także na wytrzymałość i mrozoodporność. Te zjawiska bardziej szczegółowo zostaną omówione w dalszym tekście.

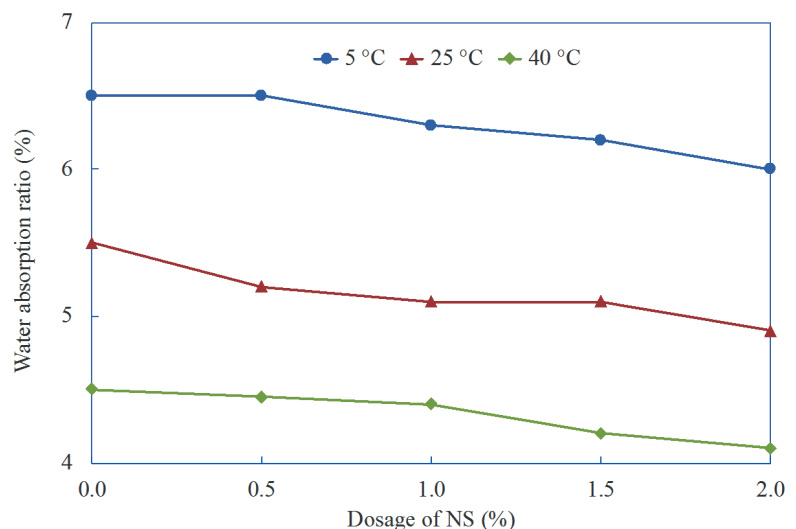
3.2. Rozkład wielkości porów

Zasadniczo uszkodzenia spowodowane zamarzaniem i rozmrażaniem są spowodowane zmianami objętości przy zmianie stanu skupienia woda-lód. Zdolność podciągania wody jest jednym z czynników wpływających na mrozoodporność. Odzwierciedla również strukturę porów, przynajmniej w warstwie powierzchniowej materiału. W doświadczeniach mierzono ilość zaabsorbowanej wody, a wyniki pokazano na rysunku 6. Można zauważyć, że przy zwiększaniu dodatku NK zmniejsza się masa zaabsorbowanej wody. Pokazuje to, że dodatek NK może zmniejszać objętość porów, a więc zagęszcza mikrostrukturę zapraw poprzez zwiększenie ilości produktów hydratacji oraz zmianę struktury porów. Ponadto stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury zmniejsza się również współczynnik absorpcji wody, a ta zmiana wykazuje, że wyższa temperatura hydratacji przyczynia się do zmniejszenia objętości porów. Wyniki pokazują, że wzrost



Rys. 5. Wpływ dodatku NK na współczynnik strat wytrzymałości po 50 cyklach zamarzania i rozmrażania

Fig. 5. Effect of NS on strength loss ratio after 50 freeze-thaw cycles



Rys. 6. Wpływ dodatku NK na absorpcję wody przez zaprawy

Fig. 6. Effect of NS addition on water adsorption of mortars

ettringite is principally causing cracks formation which principally affect strength and freeze-thaw resistance of the mortar. These were further discussed in following text.

3.2. Pore structure

In general, freeze-thaw damage is due to the volume increase, caused by the transformation of water to ice and cracks formation. Water absorption ability is one of the factors influencing the freeze-thaw resistance. It also reflects the pore structure, at least within the surface layer of the material. In this study, the water absorption ratio was tested, and the results are shown in Fig. 6. It can be seen that with increasing dosage of NS, the water absorption ratio is reduced. It illustrates, that addition of NS can reduce pore volume,

temperatury do 40°C przyczynia się do zagęszczenia mikrostruktury zapraw z PI.

Rozkład wielkości porów zmierzono za pomocą porozymetrii rtęciowej, a wyniki pokazano na rysunku 7.

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki badań porozymetrycznych. W próbce N0-25, bez dodatku NK wyraźnie widoczna jest średnica progowa porów, przy około 150 nm. Jednak przy zwiększaniu udziału NK, niezależnie od temperatury dojrzewania, średnica progowa jest mniej widoczna, a całkowita zawartość rtęci maleje. Ten wynik wykazał, że dodatek NK poprawia strukturę porów, a także pełni rolę wypełniacza. Szczegółowy rozkład porów w badanych próbkach zamieszczono w tabelicy 3. Z przedstawionych danych wynika, że dodatek NK może znacznie zmniejszyć porowatość całkowitą, co wynika z różnic porowatości próbek N0-25 i N1,5-25. Różnica ta jest spowodowana wypełniania mikroporów w matrycy nanocząstkami NK. Biorąc pod uwagę temperaturę dojrzewania można stwierdzić, że w porównaniu z próbką N1,5-5 wzrost temperatury do 25°C przyczynia się do zmniejszenia porowatości do 0,0990 ml/g, a zwiększenie temperatury do 40°C zmniejszyło porowatość całkowitą do 0,0970 ml/g. Wynik ten oznacza, że wyższa temperatura dojrzewania może spowodować wzrost gęstości zaprawy, gdyż w wyższej temperaturze proces hydratacji zachodzi szybciej.

Stwierdzono, że wraz ze wzrostem temperatury dojrzewania rośnie objętość porów o średnicy mniejszej niż 20 nm. Objętość porów o średnicy od 20 do 50 nm maleje i tę samą tendencję można znaleźć dla porów o średnicy między 50 nm a 200 nm. Na objętość porów większych niż 200 nm temperatura wpływa w niewielkim stopniu. Wyniki te wykazały, że NK wpływa na poprawę struktury porów w matrycy.

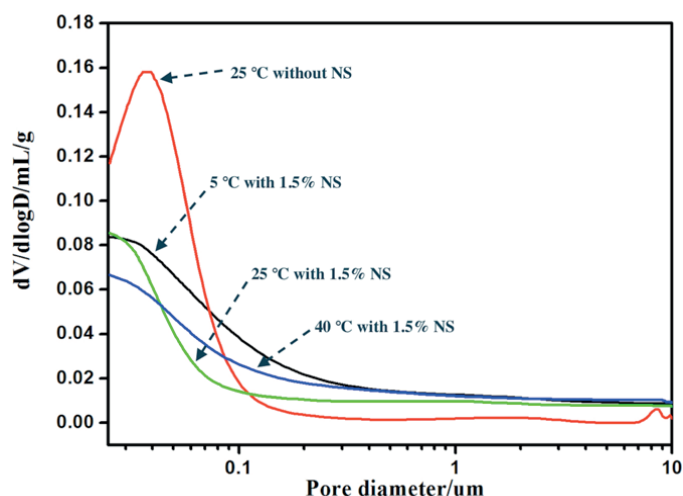
Opierając się na powyższych wynikach, można zauważyć, że dodatek NK i wzrost temperatury dojrzewania korzystnie wpływają na strukturę porów w badanych próbkach. Jest to ściśle związane z powstawaniem hydratów, co zostanie omówione w dalszej części tekstu.

Tablica 3 / Table 3

ROZKŁAD WIELKOŚCI PORÓW W BADANYCH ZACZYNACH

PORE DISTRIBUTION OF THE PASTE SAMPLES

	Porosity Porowatość, ml/g	< 20nm	20 ~ 50 nm	50 ~ 200 nm	> 200 nm
		ml/g			
25°C without NS [N0-25]/ 25°C bez NK [N0-25]	0.1390	0.0299	0.0577	0.0381	0.0133
5°C, 1.5% NS [N1.5-5]/ 5°C, 1.5% NK [N1.5-5]	0.1580	0.0259	0.0834	0.0345	0.0141
25°C, 1.5% NS [N1.5-25]/ 25°C, 1.5% NK [N1.5-25]	0.0990	0.0317	0.0418	0.0125	0.0131
40°C, 1.5% NS [N1.5-40]/ 40°C, 1.5% NK [N1.5-40]	0.0970	0.0349	0.0397	0.0070	0.0154



Rys. 7. Wpływ dodatku NK na rozkład wielkości porów w zaczynach

Fig. 7. Effect of NS on pore size distribution of pastes

suggesting that NS can densify the microstructure of the mortar. The reason is due to the increase of hydrates and amelioration of pore structure. Furthermore, it can also be found that with the rise of temperature, the water absorption ratio is also reduced, and this result indicates that higher curing temperature can reduce pore volume. It shows, that higher temperature, up to 40°C can densify the microstructure of the mortar with fly ash.

The pore distribution was further examined with MIP, and the results are shown in Fig. 7.

From Fig. 7, critical pore size [CPS] – also called threshold diameter, was clearly observed on the pores size distribution of sample N0-25 without NS, at about 150 nm. However, the addition of NS, regardless of the curing temperature, CPS is less distinctive. The total amount of intruded mercury is decreased, and also the threshold diameter is less visible. This phenomenon indicates that NS can refine the pore structure, and also implies that filling effect of NS is effective. Furthermore, pore distribution is shown in Table 3. From data presented in this table, it is easy to find that addition of NS can significantly reduce the porosity, which is indicated from

3.2. Badania strefy przejściowej

Strefa przejściowa jest uważana za najslabsze ogniwo betonu ze względu na niższą gęstość, większą porowatość i mniejszą wytrzymałość, co jest spowodowane powstawaniem wodorotlenku wapnia (39, 40). Ma na to przede wszystkim wpływ mniejsza zawartość fazy stałej przy powierzchni ziaren kruszywa, co jest związane z tak zwanym „efektem ściany”. Jak podaje literatura, warstwa o grubości 15-20 μm wokół ziaren kruszywa, która wynosi mniej więcej tyle co średnica ziaren cementu, ma duży wpływ na właściwości materiału (41).







Nanocząstki, o wielkości znacznie mniejszej niż ziarna cementu, mogą migrować do strefy przejściowej uczestnicząc w procesie hydratacji, a tym samym w znacznym stopniu zmieniając mikrostrukturę tej strefy. (42-44). Ogólnie uważa się, że stosunek Ca/Si jest jednym z głównych czynników odzwierciedlających

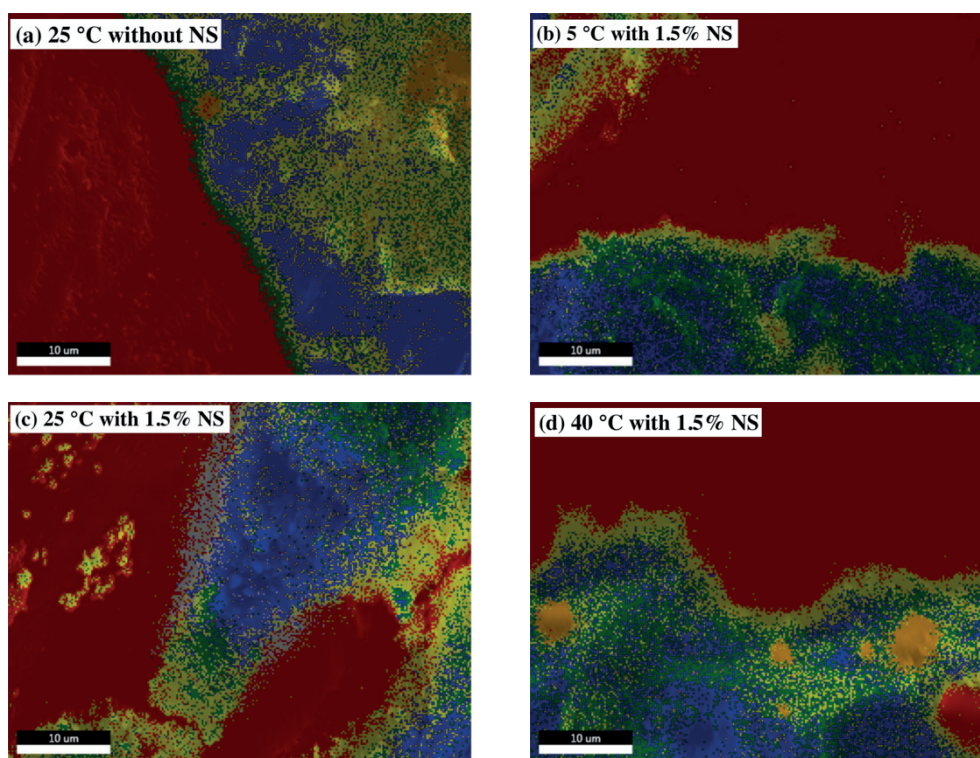
the difference between the porosity of N0-25 sample and of N1.5-25 sample. The reason is due to the filling effect of nano particles of NS. In regard of temperature factor, it can be found that in comparison with the sample of N1.5-5, increase in temperature to 25°C can reduce the porosity to 0.0990 ml/g, and further increase to 40°C can further reduce it to 0.0970 ml/g. This result indicates that higher curing temperature can densify the system. The reason is due to the accelerated hydration by the rise of temperature.

It is noticed that with the increase of curing temperature, the volume of pore size smaller than 20 nm is slightly increased. The volume of pore with the size between 20 nm and 50 nm is reduced obviously, and the same tendency can be found for the volume of pores with the size between 50 nm – 200 nm, while the volume of pores greater than 200 nm is only slightly affected by temperature. These results also indicate the refining of pore structure by NS.

Tablica 4 / Table 4

ROZKŁAD PIERWIASTKÓW W STREFIE KONTAKTOWEJ ELEMENT DISTRIBUTION IN ITZ

	[%]							Total Ca/Si
25°C, without NS/ 25°C, bez NK [N0-25]	Proportion/ Proporcje	45	9	22	19	5		3.38
	Ca	0.93	17.56	20.62	32.47	12.18		
	Si	28.34	12.35	6.66	4.08	9.10		
	Ca/Si	0.03	1.42	3.10	7.96	1.34		
	Total/Całkowite Ca		1.58	4.54	6.17	0.61		
	Total/Całkowite Si		1.11	1.47	0.78	0.46		
5°C, with 1.5% NS [N1.5-5]/ 5°C, z 1.5% NK [N1.5-5]	Proportion/ Proporcje	57	17	12	14			1.19
	Ca	0.87	9.90	8.62	16.10			
	Si	31.97	7.24	17.18	6.32			
	Ca/Si	0.03	1.37	0.50	2.55			
	Total/Całkowite Ca		1.68	1.03	2.25			
	Total/Całkowite Si		1.23	2.06	0.88			
25°C, with 1.5% NS [N1.5-25] 25°C, z 1.5% NK [N1.5-25]	Proportion/ Proporcje	48	11	19	20		3	1.62
	Ca	2.20	12.41	12.05	31.48		19.8	
	Si	34.65	6.89	16.76	9.17		24.7	
	Ca/Si	0.06	1.80	0.72	3.43		0.80	
	Total/Całkowite Ca	-	1.37	2.29	6.30		0.59	
	Total/Całkowite Si	-	0.76	3.18	1.83		0.74	
40°C, with 1.5% NS [N1.5-40] 40°C, z 1.5% NK [N1.5-40]	Proportion/ Proporcje	47	20	13	17	3		1.57
	Ca	1.29	10.51	9.65	16.75	5.51		
	Si	34.29	6.13	11.94	5.87	9.62		
	Ca/Si	0.04	1.71	0.81	2.85	0.57		
	Total/Całkowite Ca	-	2.10	1.25	2.85	0.17		
	Total/Całkowite Si	-	1.23	1.55	1.00	0.29		



Rys. 8. Mapa rozkładu pierwiastków w strefie kontaktowej pod elektronowym mikroskopem skaningowym

Fig. 8. SEM image of ITZ

mikrostrukturę strefy przejściowej, a większy stosunek Ca/Si wskazuje na większą zawartość CH w tym obszarze, co powoduje małą wytrzymałość mechaniczną, małą szczelność i małą mrozoodporność. W tej pracy do wykonania mapy pierwiastków użyto spektrometr dyspersji energii, a stosunek Ca/Si obliczono. Widoczne na rysunku 8, różne kolory odzwierciedlają różne fazy oraz rozkład pierwiastków, a także stosunek Ca/Si w tych fazach. Na podstawie tych danych można obliczyć średni stosunek Ca/Si, co pokazano w tabelicy 4. Kolory kolumn w tabelicy odpowiadają kolorom na mapach uzyskanych w mikroskopie elektronowym. Z danych w tabelicy 4 widać, że czerwony obszar odzwierciedla kruszywo, ze względu na bardzo mały stosunek Ca/Si. Pozostałe kolory odzwierciedlają strefę przejściową. Kolor niebieski, który wykazuje wyższy stosunek Ca/Si, wskazuje na dużą zawartość CH w tym obszarze. Obszar czerwony nie został uwzględniony przy obliczaniu całkowitego stosunku Ca/Si.

Niezależnie od temperatury, dodatek NK znacznie obniża stosunek Ca/Si w strefie przejściowej, co wynika z danych w tabelicy 4. Stosunek Ca/Si próbek dojrzewających w 25°C bez NK wynosi 3,38, podczas gdy dodatek 1,5% NK powoduje zmniejszenie tego stosunku do 1,62. Ten wynik oznacza, że NK ma korzystny wpływ na mikrostrukturę strefy przejściowej. Najprawdopodobniej przyczyniają się do tego dwa czynniki. Jeden to niezwykle małe cząstki NK o średnicy około 15 nm, które mogą migrować do strefy przejściowej zmniejszając zawartość porów. Drugi wynika z reakcji pucolanowej, która zwiększa zawartość C-S-H w tej strefie.

Wzrost temperatury dojrzewania zaczynu wpływa również na stosunek Ca/Si w strefie przejściowej. W temperaturze 5°C, przy 1,5% dodatku NK całkowity stosunek Ca/Si wynosi 1,19, a wzrost

Based on discussion above, it can be seen that NS has strong ability to refine pore structure, and the rise of temperature can also refine the pore structure. This is closely related to the formation of hydrates, what will be discussed in the following text.

3.2. ITZ analysis

The interfacial transition zone [ITZ] is deemed as the most defective part in concrete, because of the lower density, higher porosity and lower strength, which is caused by easy formation of calcium hydroxide [CH] (39, 40) and first of all lower solid phase content near the surface of the aggregates, due to so called "wall effect". As reported in the literatures, a layer of 15-20 μm thickness around the aggregates, which is equal to the diameter of cement grains, has a number of consequences on performance of material (41). Nano particles, with size much smaller than cement particles, can enter into the ITZ to participate in hydration reaction, thereby significantly improving the microstructure of ITZ (42-44). It is generally believed that Ca/Si ratio is one of the main factors reflecting the microstructure of ITZ, and higher Ca/Si ratio indicates larger amount of CH in this area, with poor mechanical performance, poor impermeability, and poor freeze-thaw resistance. In this study, SEM-EDS was used to detect the element distribution in ITZ, and Ca/Si ratio was calculated. As shown in Fig. 8, different colours reflect different phase with difference element distribution and Ca/Si ratio, which was obtained directly from the instrument. Based on these data, the average Ca/Si can be calculated, as shown in Table 4. In the table, the columns are denoted by color spots corresponding to the colors of areas separated in SEM images. Red area presents the aggregate, since the Ca/Si ratio is very low. The other areas

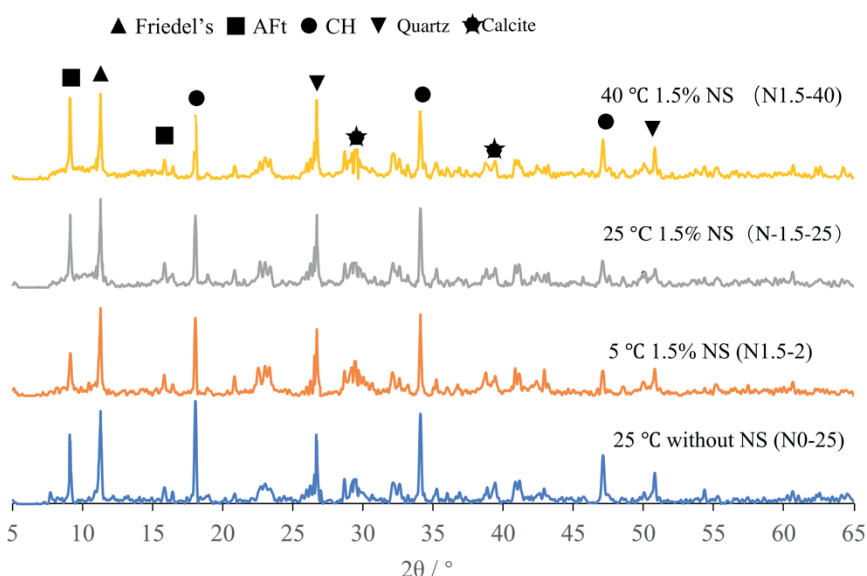
temperatury dojrzewania do 25°C powoduje zwiększenie tego stosunku do 1,62. Możliwą przyczyną wzrostu stosunku Ca/Si ze wzrostem temperatury jest korozja wywołwana jonami chlorkowymi i siarczanowymi, co omówiono w dalszej części tekstu.

3.3. Skład fazowy

Aby zbadać wpływ dodatku NK oraz temperatury na skład fazowy zaczynu przeprowadzono badania rentgenograficzne i termiczne oraz strukturalne metodą MRJ.

3.3.1. Analiza rentgenograficzna

Na rysunku 9 przedstawiono wyniki badań rentgenograficznych próbek z dodatkiem NK, dojrzewających przez 90 dni w różnych temperaturach, w środowisku korozyjnym. Znalaziono sól Friedla, ettringit, wodorotlenek wapnia, a także węglan wapnia i kwarc. Kwarc był składnikiem zapraw, a występowanie CaCO_3 wynika z karbonatyzacji zachodzącej w czasie przygotowania i dojrzewania próbek. Dodatek NK w dużym stopniu zmniejszył intensywność refleksu CH, co potwierdza reakcję pucolanową NK. Zwiększona ilość fazy C-S-H przyczynia się do poprawy właściwości mechanicznych, a tym samym mrozoodporności. Dodatkowo, wzrost temperatury dojrzewania również wpływa na zmniejszenie zawartości CH, co świadczy o tym, że temperatura sprzyja zachodzeniu reakcji

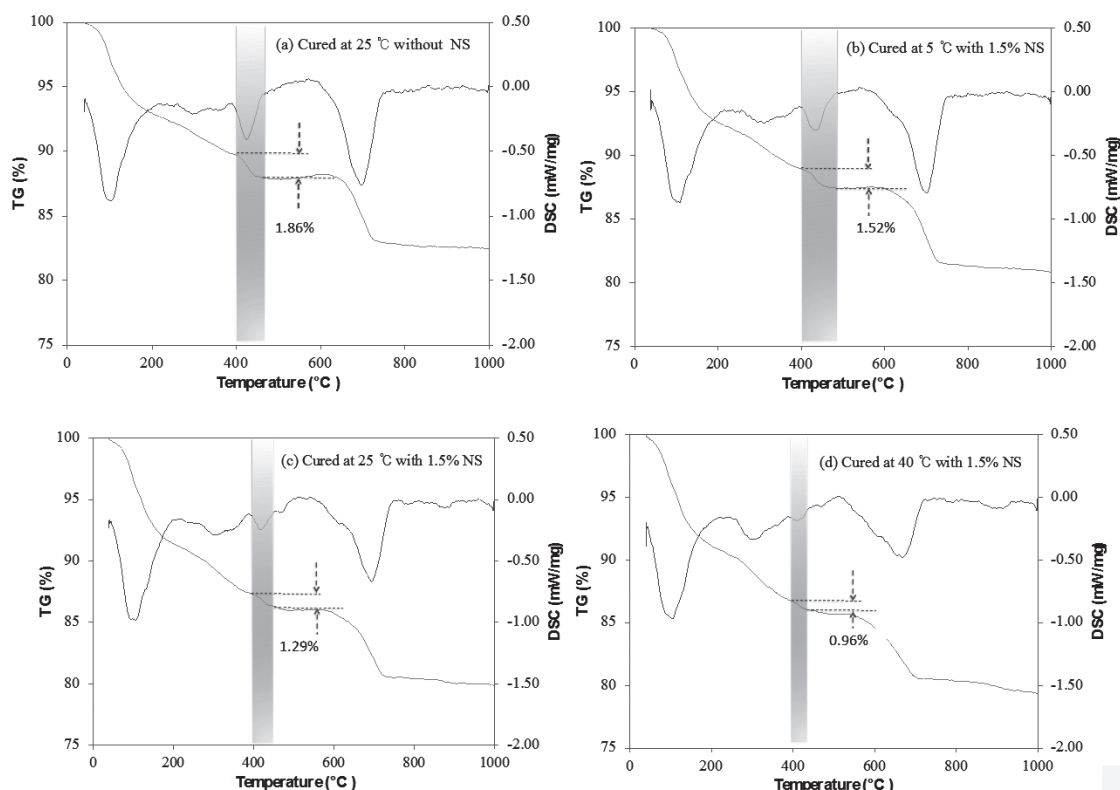


Rys. 9. Dyfraktogramy zhydratyzowanych zaczynów

Fig. 9. XRD patterns of hydrated pastes

reflect the ITZ. The blue area, which has a relatively higher Ca/Si ratio, indicates great amount of CH in this area. Red area was not included when calculating the total Ca/Si ratio.

Regardless of the temperature, the addition of NS obviously lowers the Ca/Si ratio in ITZ, as shown in Table 4. The Ca/Si ratio of the sample cured at 25°C without NS is 3.38, while addition of 1.5% NS reduce it to be 1.62, indicating that NS significantly



Rys. 10. Wyniki analizy termicznej próbek po hydratacji

Fig. 10. TG-DSC analysis of hydrated samples

pucolanowej. Nie stwierdzono dużych różnic w zawartości soli Friedela, co świadczy o małym wpływie dodatku NK i wzrostu temperatury, w zakresie badanym w pracy, na powstawanie tej soli. Stwierdzono natomiast, że intensywność refleksu AFt rośnie wraz ze wzrostem temperatury, co pokazuje, że wzrost temperatury przyspiesza jego powstawanie. Przyczyną może być wzrost temperatury, który przyspiesza reakcję pucolanową PI, zwiększając tym samym zawartość jonów glinu w układzie.

3.3.2. Analiza termiczna

Wyniki badań metodą TG-DSC przedstawiono na rysunku 10. Jak podaje literatura, ubytek masy w zakresie temperatur od 0°C do 200°C jest związany z odparowaniem wody, rozkładem fazy C-S-H, uwodnionego siarczanoglinianu wapnia i soli Friedla. Ubytek w zakresie od 400°C do 500°C związany jest z rozkładem CH, a ubytek w zakresie od 550°C do 800°C jest spowodowany rozkładem węgla wapnia (45-46). Jak to wynika z krzywych na rysunku 10, w zakresie temperatur 0°C-200°C, 400-500°C i 550°C do 800 °C wyraźnie widoczne są trzy wymienione wcześniej piki. Bardzo interesujący jest spadek całkowitej zawartości CH, co podsumowano w tabelicy 5. Dodatek NK wpływa na zmniejszenie zawartości CH w stwardniałych próbkach, ze względu na reakcję pucolanową NK i PI, co jest zgodne z danymi literaturowymi.

3.4. Badanie fazy C-S-H metodą magnetycznego rezonansu jądrowego

Badania struktury fazy C-S-H wykonano metodą MRJ. Rozłożone, uzyskane przez dopasowanie, widma ²⁹Si MAS NMR zamieszczono na zbiorczym rysunku 11. Na rysunku 11(a) wyraźnie widoczne są pasma Q⁰, Q³ i Q⁴. Pasma Q⁰ świadczy o zawartości pojedynczych tetraedrów [SiO₄] w fazach klinkierowych. Pasma Q³ i Q⁴ łączą się z występowaniem tetraedrów w pierścieniach trójczłonowych i kolejno czteroczłonowych, w popiele lotnym. Na rysunkach 11(b-e) widać malejącą szerokość połowkową pasma Q⁰, natomiast zwiększającą się pasm Q³ i Q⁴. Pojawienie się pasm Q¹, Q² oraz Q²(1Al) jednoznacznie wskazują na hydratację cementu i PI.

Oporając się na wynikach, przedstawionych na rysunku 11, można obliczyć średnią długość łańcuchów w fazie C-S-H, stosunek Al/Si oraz stopień przereagowania PI i cementu. Jak wynika z tabelicy 6,

Tablica 5 / Table 5

ZAWARTOŚĆ WODOROTLENKU WAPNIA W STWARDNIAŁYCH ZACZYNACH

CALCIUM HYDROXIDE CONTENT IN HYDRATED PASTES

	CH, %
25°C, without NS [N0-25]/ 25°C, bez NK [N0-25]	9.01
5°C, 1.5% NS [N1.5-5]	7.61
25°C, 1.5% NS [N1.5-25]	7.13
40°C, 1.5% NS [N1.5-40]	5.20

improve microstructure of ITZ. The reason can be revealed from two aspects. One is that NS with particles diameter of 15 nm can enter ITZ area and exert filling effect, densifying ITZ. In this way, the space available for crystallization of large CH crystals is limited, thus lowering CH content. The other is attributed to the pozzolanic reaction of NS with CH, which can consume a large quantity of CH.

By contrast, the rise of curing temperature is considered as the important factor influencing the Ca/Si ratio in ITZ. With addition of 1.5% of NS, total Ca/Si ratio of ITZ is 1.19 at 5°C, and further increase in curing temperature to 25°C can increase the Ca/Si ratio to 1.62; very slight difference can be found with further increase of the curing temperature to 40°C.

3.3. Phase analysis

In order to discuss the effect of NS and temperature on formation of hydrates, the samples were investigated with XRD, TG and NMR.

3.3.1. XRD

Fig. 9 shows the XRD patterns of hydrates cured for 90 days and with NS at the different temperature, in corrosive environment. In XRD patterns, Friedel's salt, ettringite [AFt], quartz, and calcium hydroxide [CH] peaks can be seen clearly. Quartz was linked with the mortar and CaCO₃ is due to the carbonation in the process of sample preparation. Addition of NS can obviously reduce the peak intensity of CH, indicating the pozzolanic reaction of NS and CH, which can produce higher amount of C-S-H gel to increase the mechanical performance, thereby promoting the freeze-thaw resistance. Furthermore, the rise of curing temperature can also reduce the peak intensity of CH, indicating that higher temperature promotes pozzolanic reaction. It is noticed that no significant difference in the peak intensity of Friedel's salt can be found, and this result suggests, that addition of NS and the rise of temperature cannot obviously affect the formation of Friedel's salt [FS].

It can be found that the AFt peak intensity is increasing with the rise of temperature, and this result illustrates that the rise of temperature can hasten the formation of AFt. The reason may be acceleration of fly ash hydration and thus faster dissolution of aluminium.

3.3.2. TG-DSC

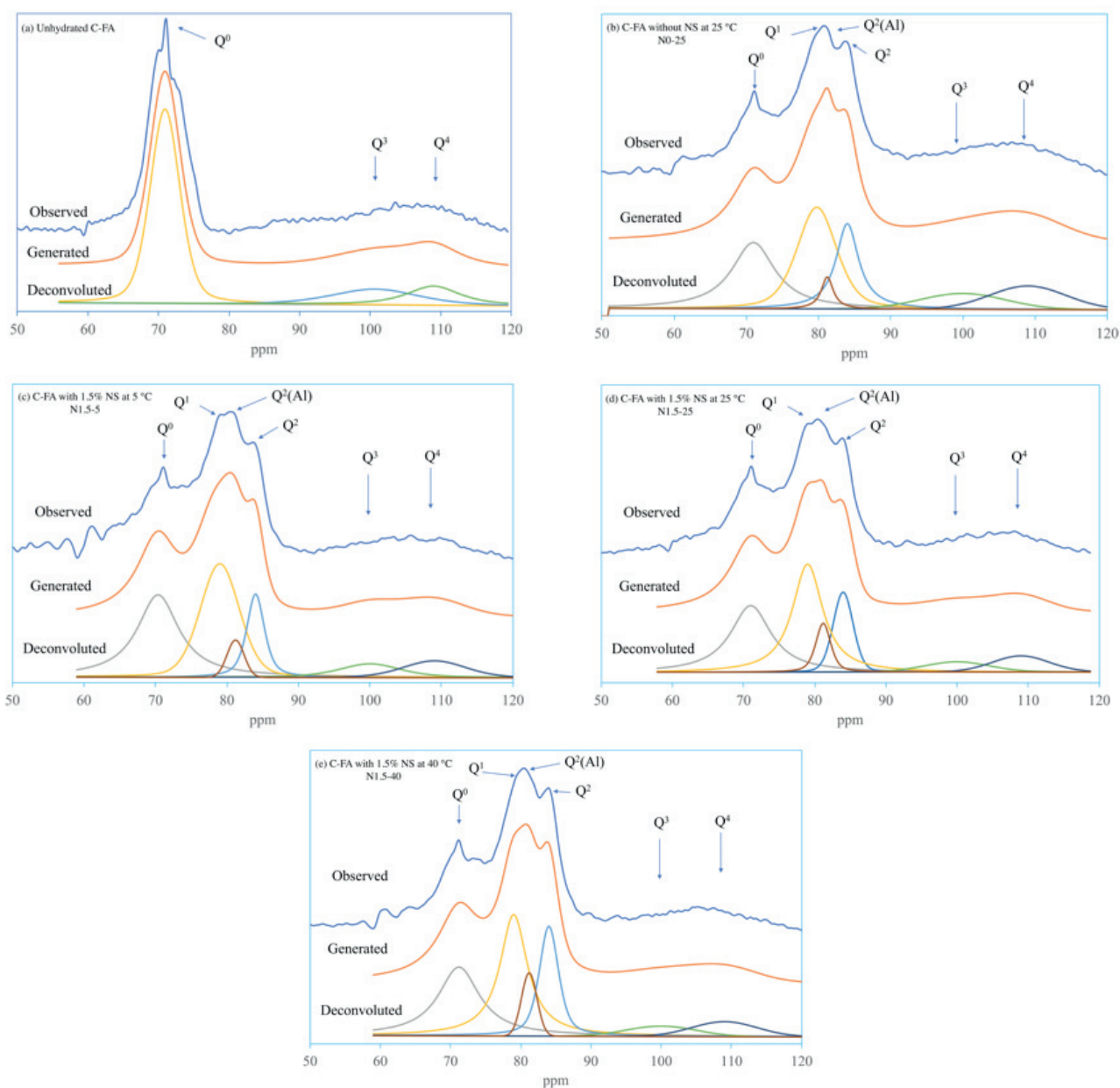
The samples were also analysed with TG-DSC, and the results are shown in Fig. 10. As reported in the literature, the mass loss at the temperature range from 0°C–200 °C is related to the evaporation of free water as well as decomposition of C-S-H gel, hydrated calcium sulphoaluminate and FS; that for 400-500 °C origins from the decomposition of CH; that for 550-800 °C is due to the decomposition of calcium carbonate which was formed in the process of samples curing and preparing (45-46). As shown in Fig. 10, three main peaks at the temperature range of 0-200 °C, 400-500 °C, and 550-800 °C can be seen clearly. The mass loss of CH is of great interest, and the results are summarized in Table 5. Addition of NS reduce the amount of CH in hydrates, due to the pozzolanic reaction of NS and FA, in agreement with the literature data.

Tablica 6 / Table 6

ROZKŁAD WIDM MAGNETYCZNEGO REZONANSU JĄDROWEGO

RESULTS OF THE NMR SPECTRA DECONVOLUTION

	(a) Unhydrated C+FA/ (a) C+PI niezhydratyzowane, %	(b) N0-25, %	(c) N1.5-5, %	(d) N1.5-25, %	(e) N1.5-40, %
Q ⁰	68.0	30.4	35.2	29.4	29.3
Q ¹		33.6	32.9	34.5	34.2
Q ² Al		4.0	4.3	6.7	6.7
Q ²		17.9	12.9	16.0	18.1
Q ³ +Q ⁴	32.0	14.1	14.7	13.4	11.8
A _C		56.1	54.0	58.0	63.3
A _{FA}		55.3	48.2	56.7	56.9
MCL Średnia długość łańcuchów		3.4	3.2	3.5	3.6
Al/Si		0.036	0.043	0.060	0.056



Rys. 11. Widma magnetycznego rezonansu jądrowego badanych próbek

Fig. 11. NMR spectrum of samples

w niezhydratyzowanym zaczynie cement + PI udział tetraedrów Q^0 wynosi 68%, natomiast udział tetraedrów Q^3+Q^4 32%. W próbce N0-25 stopień przereagowania cementu wynosi 56%, a popiołu lotnego 55%. Przy 1,5% dodatku NK [N1,5-25] stopień przereagowania cementu wynosi 58%, a popiołu lotnego 57%. Można również stwierdzić, że w temperaturze 25°C, z dodatkiem NK rośnie średnia długość łańcuchów z 3,4 w próbce odniesienia (bez NK) do 3,5 w próbce z dodatkiem NK, a stosunek podstawienia Si przez Al w C-S-H zmienia się od 0,036 do 0,060. Wyniki te dowodzą, że dodatek NK zwiększa wbudowywanie się Al w fazę C-S-H.

Ponadto, wraz ze wzrostem temperatury, stopień przereagowania zarówno cementu, jak i popiołu lotnego jest znacznie większy. W temperaturze 5°C przereagowanie cementu i PI wynosi, odpowiednio, 54,0% i 48,2%, natomiast wzrost temperatury dojrzewania do 25°C powoduje wzrost przereagowania do 58,0% i 56,7%. W 40°C stopień przereagowania cementu wynosi 63,3% natomiast stopień przereagowania FA zmienia się tylko w małym stopniu i wynosi 56,9%. Wyniki te potwierdzają, że wyższa temperatura korzystnie wpływa na hydratację cementu i reakcję pucolanową PI.

3.5. Uwagi dotyczące wpływu NK

Odporność na mróz zapraw dojrzewających w środowisku siarczanów i chlorków jest związana z temperaturą dojrzewania i dodatkiem NK. Dodatek NK wpływa korzystnie na mrozoodporność, co tłumaczone jest zagęszczeniem strefy kontaktowej i poprawą struktury porów, co przyczynia się również do wzrostu wytrzymałości na ściskanie. W wyniku poprawy szczelności i zmiany struktury porów matryca wykazuje większą mrozoodporność i jest mniej podatna na ekspansywny wpływ AFt. Ponadto dodatek NK w zaczynach cement-PI powoduje wzrost stopnia przereagowania, zarówno cementu jak i popiołu lotnego, zwłaszcza w wyższych temperaturach. Wzrost stopnia przereagowania wiąże się z większą ilością fazy C-(A)-S-H, co ma korzystny wpływ na wytrzymałość i mrozoodporność.

Chociaż wyższa temperatura może również przyspieszyć korozję zapraw, to jednak zagęszczenie mikrostruktury, a szczególnie strefy przejściowej, spowodowane dodatkiem NK, znacznie ogranicza migrację jonów korozyjnych do wnętrza zapraw. Ten sam mechanizm przyczynia się również do zwiększenia mrozoodporności.

4. Wnioski

1) Dodatek NK do zapraw, zawierających cement z dodatkiem popiołu, dojrzewających w wodnym roztworze siarczanowo-chlorkowym, znacznie zwiększa mrozoodporność, a efekt ten przyspiesza dodatkowo wzrost temperatury dojrzewania.

2) Dodatek NK poprawia strukturę porów oraz wpływa na zagęszczenie mikrostruktury strefy przejściowej, co jest uznawane za jedną z głównych przyczyn poprawy mrozoodporności.

3) Próbki dojrzewające w roztworze siarczanowo-chlorkowym zawierały w swoim składzie fazowym zarówno sól Friedela jak i AFt.

3.4. Analysis of C-S-H gel by $^{29}\text{Si-NMR}$

NMR was adopted to further characterize the network of C-S-H gel. Deconvoluted ^{29}Si MAS NMR spectra of the samples obtained from the fitting are plotted in Fig. 11. As shown in Fig. 11(a), Q^0 , Q^3 and Q^4 can be seen clearly; Q^0 presents the $[\text{SiO}_4]$ single tetrahedrons in cement phases, and Q^3 and Q^4 the groups of three and four linked tetrahedrons in FA. As shown in Fig. 11(b-e), the band intensity of Q^0 is reduced, while that for Q^3 and Q^4 is increased; appearance of Q^1 , Q^2 (1Al) and Q^2 bands can be found clearly; these results indicate the hydration of the cement and FA.

Based on the results presented in Fig. 11, mean chain length [MCL], Al/Si ratio and the reaction degree of FA and cement can be calculated. As shown in Table 7, it can be seen that in unhydrated C+FA binder, the content of Q^0 is 68%, and that for $[Q^3+Q^4]$ is 32%. For the N0-25 sample, it can be seen that the reaction degree of cement is 56%, and that for FA is 55%. With further addition of 1.5% NS [N1.5-25], the reaction degree of cement is 58%, with a slight increase, and that for FA is 57%, also with a little increase. It can be also found that at 25°C, addition of NS increases the value of MCL from 3.4 in reference paste without NS, to 3.5 and the substitution ratio of Si by Al in C-S-H from 0.036 to 0.060, and these results indicate that NS can increase the incorporation of Al in C-S-H.

Furthermore, with the rise of temperature, the reaction degree of both cement and FA is increased. At 5 °C, the reaction degree of cement and FA is 54.0% and 48.2% respectively, and increase of temperature at 25 °C increases them to 58.0% and 56.7%. Further increase of the curing temperature to 40°C also increases the reaction degree of cement to 63.3% but only slightly increases the FA degree of hydration to 56.9%. These results illustrate that the higher temperature can benefit the hydration of cement and pozzolanic reaction of FA.

3.5. Comments on NS influence

The freeze-thaw resistance of the mortars cured under chloride-sulphate solution is related to curing temperature and addition of NS. Addition of NS can obviously increase the freeze-thaw resistance ability of mortar, and the reasons can be revealed as follow: NS can exert the filling effect on densifying ITZ and refining pore structure, and it also can increase the compressive strength at the age of 90 days. In this case, the matrix has stronger ability to resist the damage resulting from the volume expansion as a result of freezing and formation of AFt. Furthermore, NS influence the hydration of cement-fly ash. Hydration of both cement and fly ash has been promoted, especially at a higher temperature. This results in higher amount of C-(A)S-H gel to contribute to the strength, which can benefit the freeze-thaw resistance.

The rise of curing temperature also increase the freeze-thaw resistance. The reason is that the higher temperature can facilitate the hydration of the whole system, and larger amount of C-S-H gel can be formed. It results in higher strength and stronger ability to resist the freeze damage. Even though the higher temperature

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie finansowe ze strony Science and Technology Project of State Grid Corporation z Chin, projekt „Kluczowe badania technologiczne nad modułami stacji transformatorowych i fundamentami wieży linii przesyłowych prądu stałego o ultrawysokim napięciu” [GCB17201700134] oraz funduszu innowacji China Electric Power Research Institute „Technologia nano-samodispersji dla poprawy właściwości betonu dla linii przesyłowych” [GC83-18-001]. Autorzy dziękują również grupie Hongbo Tana z Wuhan University of Technology za pomoc w badaniach spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego.

Literatura / References

- 1 D. Wang, X. Zhou, Y. Meng, Z. Chen, Durability of concrete containing fly ash and silica fume against combined freezing-thawing and sulfate attack, *Constr Build Mater*, **147**, 398-406 (2017).
- 2 M. G. Rosa, B. Cetin, T. B. Edil, C. H. Benson, Freeze-Thaw Performance of Fly Ash-Stabilized Materials and Recycled Pavement Materials, *J. Mater. Civil. Eng.* **29**, 04017015 (2017).
- 3 S. W. Tang, Y. Yao, C. Andrade, Z. J. Li, Recent durability studies on concrete structure, *Cem. Concr. Res.* **78**, 143-154 (2015).
- 4 Y. Li, R. Wang, S. Li, Y. Zhao, Y. Qin, Resistance of recycled aggregate concrete containing low- and high-volume fly ash against the combined action of freeze-thaw cycles and sulfate attack, *Constr. Build. Mater.* **166**, 23-34 (2018).
- 5 W.-y. Ouyang, J.-k. Chen, M.-q. Jiang, Evolution of surface hardness of concrete under sulfate attack, *Constr. Build. Mater.* **53**, 419-424 (2014).
- 6 B. Da, H. Yu, H. Ma, Y. Tan, R. Mi, X. Dou, Chloride diffusion study of coral concrete in a marine environment, *Constr. Build. Mater.* **123**, 47-58 (2016).
- 7 R. Yin, B. Li, C. Zhang, Q. Wu, H. Xie, Y. Wang, The permeability of SO₄(²⁻) and Cl⁻ in concrete under the effect of seepage flow and stress fields, *Constr. Build. Mater.* **162**, 697-703 (2018).
- 8 Y. Wang, M.-z. An, Z.-r. Yu, S. Han, W.-y. Ji, Durability of reactive powder concrete under chloride-salt freeze-thaw cycling, *Mater. Struct.* **50**, 18 (2017).
- 9 H. Tan, X. Li, C. He, B. Ma, Y. Bai, Z. Luo, Utilization of Lithium Slag as An Admixture in Blended Cements: Physico-mechanical and Hydration Characteristics, *J. Wuhan. Univ. Technol.* **30**, 129-133 (2015).
- 10 M. C. G. Juenger, R. Siddique, Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete, *Cem. Concr. Res.* **78**, 71-80 (2015).
- 11 T. Hemalatha, A. Ramaswamy, A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete, *J. Clean. Prod.* **147**, 546-559 (2017).
- 12 C.-W. Chung, C.-S. Shon, Y.-S. Kim, Chloride ion diffusivity of fly ash and silica fume concretes exposed to freeze-thaw cycles, *Constr Build Mater*, **24**, 1739-1745 (2010).
- 13 V. Marcos-Meson, A. Michel, A. Solgaard, G. Fischer, C. Edvardsen, T. L. Skovhus, Corrosion resistance of steel fibre reinforced concrete - A literature review, *Cem. Concr. Res.* **103**, 1-20 (2018).
- 14 M. H. Zhang, J. Islam, Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag, *Constr. Build. Mater.* **29**, 573-580 (2012).

can also hasten the corrosion of mortar, the presence of NS can significantly densify the structure, including densifying the ITZ and refine pore structure, so that the corrosive ions diffuse into the material to smaller extent. In this case, freeze-thaw resistance can be promoted.

4. Conclusions

- 1) Being cured in chloride-sulphate environment, addition of NS promote the freeze-thaw resistance ability of C-FA paste, and further improvement can be observed at elevated curing temperature.
- 2) Addition of NS can refine the pore structure and densify the microstructure of ITZ, which are considered as the one of the reasons promoting freeze-thaw resistance.
- 3) Samples cured in chloride-sulphate solution, exhibited the presence of both Friedel's salt and AFt.

Acknowledgment

Financial support from Science and Technology Project of State Grid Corporation of China “Key technology research on fabricated modules of converter station and transmission line tower foundation of ultra-high voltage direct current projects” [GCB17201700134] and Innovation Fund Project of China Electric Power Research Institute “Nano-self-dispersion technology and its mechanism for improving the performance of transmission line concrete” [GC83-18-001] are gratefully acknowledged. The help of phase and NMR analysis from Hongbo Tan' groups in Wuhan University of Technology was also gratefully acknowledged.

- 15 M. H. Zhang, J. Islam, S. Peethamparan, Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag, *Cem. Concr. Comp.* **34**, 650-662 (2012).
- 16 P. K. Hou, K. J. Wang, J. S. Qian, S. Kawashima, D. Y. Kong, S. P. Shah, Effects of colloidal nanoSiO₂ on fly ash hydration, *Cem. Concr. Comp.* **34**, 1095-1103 (2012).
- 17 R. C. E. Modolo, L. Senff, V. M. Ferreira, L. A. C. Tarelho, C. A. M. Moraes, Fly ash from biomass combustion as replacement raw material and its influence on the mortars durability, *J. Mater. Cycles. Waste* **20**, 1006-1015 (2018).
- 18 R. Roychand, S. De Silva, S. Setunge, Nanosilica Modified High-Volume Fly Ash and Slag Cement Composite: Environmentally Friendly Alternative to OPC, *J. Mater. Civil. Eng.* **30**, 04018043 (2018).
- 19 A. Sadrmomtazi, B. Tahmouresi, R. K. Khoshkijari, Effect of fly ash and silica fume on transition zone, pore structure and permeability of concrete, *Mag. Concr. Res.* **70**, 519-532 (2018).
- 20 K. Turk, M. L. Nehdi, Coupled effects of limestone powder and high-volume fly ash on mechanical properties of ECC, *Constr. Build. Mater.* **164**, 185-192 (2018).
- 21 F. U. A. Shaikh, S. W. M. Supit, Chloride induced corrosion durability of high volume fly ash concretes containing nano particles, *Constr. Build. Mater.* **99**, 208-225 (2015).
- 22 J. Mei, B. Ma, H. Tan, H. Li, X. Liu, W. Jiang, T. Zhang, Y. Guo, Influence of steam curing and nano silica on hydration and microstructure characteristics of high volume fly ash cement system, *Constr. Build. Mater.* **171**, 83-95 (2018).
- 23 J. Mei, H. Tan, H. Li, B. Ma, X. Liu, W. Jiang, T. Zhang, X. Li, Effect of sodium sulfate and nano-SiO₂ on hydration and microstructure of cementitious materials containing high volume fly ash under steam curing, *Constr. Build. Mater.* **163**, 812-825 (2018).
- 24 G. Y. Li, Properties of high-volume fly ash concrete incorporating nano-SiO₂, *Cem. Concr. Res.* **34**, 1043-1049 (2004).
- 25 M. Jalal, Transport properties of high-performance cementitious composites incorporating micro and nano SiO₂ into the binder, *Sci. Eng. Compos. Mater.* **19**, 415-421 (2012).
- 26 B. Zhang, H. Tan, W. Shen, G. Xu, B. Ma, X. Ji, Nano-silica and silica fume modified cement mortar used as Surface Protection Material to enhance the impermeability, *Cem. Concr. Compos.* **92**, 7-17 (2018).
- 27 P. K. Hou, S. Kawashima, K. J. Wang, D. J. Corr, J. S. Qian, S. P. Shah, Effects of colloidal nanosilica on rheological and mechanical properties of fly ash-cement mortar, *Cem. Concr. Comp.* **35**, 12-22 (2013).
- 28 B. W. Jo, C. H. Kim, J. H. Lim, Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles, *ACI Mater. J.*, **104**, 404-407 (2007).
- 29 B. W. Jo, C. H. Kim, G. H. Tae, J. B. Park, Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles, *Constr. Build. Mater.* **21**, 1351-1355 (2007).
- 30 H. Tan, F. Zou, B. Ma, Y. Guo, X. Li, J. Mei, Effect of competitive adsorption between sodium gluconate and polycarboxylate superplasticizer on rheology of cement paste, *Constr. Build. Mater.* **144**, 338-346 (2017).
- 31 F. Zou, H. Tan, Y. Guo, B. Ma, X. He, Y. Zhou, Effect of sodium gluconate on dispersion of polycarboxylate superplasticizer with different grafting density in side chain, *J. Ind. Eng. Chem.* **55**, 91-100 (2017).
- 32 J. K. Tishmack, J. Olek, S. Diamond, Characterization of High-Calcium Fly Ashes and Their Potential Influence on Ettringite Formation in Cementitious Systems, *Cem. Concr. Aggr.* **21**, 82-92 (1999).
- 33 J. K. Tishmack, Characterization of high-calcium fly ash and its influence on ettringite formation in portland cement pastes, *Bioch. Biophys. Acta* **795**, 417-426 (1999).
- 34 B. Ma, X. Liu, H. Tan, T. Zhang, J. Mei, H. Qi, W. Jiang, F. Zou, Utilization of pretreated fly ash to enhance the chloride binding capacity of cement-based material, *Constr. Build. Mater.* **175**, 726-734 (2018).
- 35 B. Ma, T. Zhang, H. Tan, X. Liu, J. Mei, H. Qi, W. Jiang, F. Zou, Effect of triisopropanolamine on compressive strength and hydration of cement-fly ash paste, *Constr. Build. Mater.* **179**, 89-99 (2018).
- 36 B. Zhang, H. Tan, B. Ma, F. Chen, Z. Lv, X. Li, Preparation and application of fine-grinded cement in cement-based material, *Constr. Build. Mater.* **157**, 34-41 (2017).
- 37 H. Tan, X. Zhang, X. He, Y. Guo, X. Deng, Y. Su, J. Yang, Y. Wang, Utilization of lithium slag by wet-grinding process to improve the early strength of sulphoaluminate cement paste, *J. Clean. Prod.* **205**, 536-551 (2018).
- 38 J. Yang, Y. Su, X. He, H. Tan, Y. Jiang, L. Zeng, B. Strnad, Pore structure evaluation of cementing composites blended with coal by-products: Calcined coal gangue and coal fly ash, *Fuel Process. Technol.* **181**, 75-90 (2018).
- 39 Z. He, C. Qian, S. Du, M. Huang, M. Xia, Nanoindentation Characteristics of Cement Paste and Interfacial Transition Zone in Mortar with Rice Husk Ash, *J. Wuhan Univ. Technol.* **32**, 417-421 (2017).
- 40 J. A. Rossignolo, M. S. Rodrigues, M. Frias, S. F. Santos, H. Savastano Junior, Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash, *Cem. Concr. Comp.*, **80**, 157-167 (2017).
- 41 J. P. Ollivier, J. C. Maso, B. Bourdette, Interfacial transition zone in concrete, *Adv. Cem. Based Mater.* **2**, 30-38 (1995).
- 42 J. Xu, B. Wang, J. Zuo, Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: A multiscale approach, *Cem. Concr. Comp.* **81**, 1-10 (2017).
- 43 M. Nili, A. Ehsani, Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume, *Mater. Design* **75**, 174-183 (2015).
- 44 M. Liu, H. Tan, X. He, Effects of nano-SiO₂ on early strength and microstructure of steam-cured high volume fly ash cement system, *Constr. Build. Mater.* **194**, 350-359 (2019).
- 45 H. Tan, X. Deng, X. He, J. Zhang, X. Zhang, Y. Su, J. Yang, Compressive strength and hydration process of wet-grinded granulated blast-furnace slag activated by sodium sulfate and sodium carbonate, *Cem. Concr. Comp.* **97**, 387-398 (2019).
- 46 H. Tan, M. Li, J. Ren, X. Deng, X. Zhang, K. Nie, J. Zhang, Z. Yu, Effect of aluminum sulfate on the hydration of tricalcium silicate, *Constr. Build. Mater.* **205**, 414-424 (2019).