

Badanie wpływu ultradrobno granulowanego żużla tytanowego na właściwości betonu ultrawysokowartościowego

Study on the influence of ultrafine titanium slag on the properties of ultra-high performance concrete

Kai Ke¹, Han Yu¹, Junhao Zhao¹, Yang Lv², Xiangguo Li²

¹School of Materials and Chemical Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China

²State Key Laboratory of Silicate Materials for Architectures, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, PR China

Corresponding author: K. Ke, e-mail: welking@foxmail.com

Streszczenie

Niniejsza praca ma na celu opracowanie ekologicznego, ekonomicznego betonu ultrawysokowartościowego [UHPC] z wykorzystaniem żużla tytanowego. Wpływ ultradrobno granulowanego żużla tytanowego na proces hydratacji, właściwości mechaniczne i mikrostrukturę UHPC był systematycznie badany. Zbadano ciepło hydratacji i właściwości mechaniczne, a także dokonano obserwacji mikrostruktury. Ponadto wykonano badania XRD, TG, mikrotwardości i analizę struktury porów. Wyniki wskazują, że zastąpienie granulowanego żużla wielkopiecowego ultradrobnym żużlem tytanowym przyspiesza hydratację w UHPC, powodując tworzenie się większej ilości produktów hydratacji. Ultradrobny żużel tytanowy ma korzystny wpływ na optymalizację struktury porów, wzmacniając strefę kontaktu kruszywo-zaczyn w UHPC i zwiększając mikrotwardość zaczynu. UHPC z dodatkiem ultradrobno granulowanego żużla tytanowego wykazuje lepsze właściwości mechaniczne w porównaniu z betonem kontrolnym, a właściwości początkowo ulegają polepszeniu, a następnie pogorszeniu wraz ze wzrostem zawartości ultradrobno granulowanego żużla tytanowego.

Słowa kluczowe: ultradrobny żużel tytanowy, beton wysokowartościowy, proces hydratacji, mikrostruktura

Summary

This work aims to develop a green, cost-effective ultra-high performance concrete [UHPC] by utilizing titanium slag. The impact of ultra-fine titanium slag on the hydration process, mechanical properties, and microstructure of UHPC was systematically investigated by employing various testing methods including hydration heat and mechanical property assessments, along with microscopic analysis techniques such as XRD, TG, microhardness and pore structure analysis. The findings indicate that substituting granulated blast furnace slag with ultra-fine titanium slag accelerates the reaction in UHPC, accelerating the formation of hydration products. The ultra-fine titanium slag demonstrates exceptional performance in optimizing the pore structure, enhancing the interfacial transition zone of UHPC, and increasing the paste microhardness. UHPC mixed with ultra-fine titanium slag exhibits superior mechanical properties compared to the control sample, with these properties initially increasing and then decreasing as the content of ultra-fine titanium slag increases.

Keywords: ultrafine titanium slag, ultra-high performance concrete, hydration process, microstructure

1. Wprowadzenie

Wraz z rozwojem nowoczesnych technologii i standardów, tradycyjny beton nie jest już wystarczający do spełnienia niektórych wymagań norm budowlanych. W tym scenariuszu beton ultrawysokowartościowy [UHPC] pojawił się jako obiecujący kierunek w rozwoju technologii betonu ze względu na jego wyjątkowe właściwości (1). Jest on szeroko stosowany w inżynierii mostowej, utrzymaniu infrastruktury i projektach obrony narodowej (2-5). Choć UHPC

1. Introduction

As modern construction technologies and standards have advanced, traditional concrete is no longer sufficient for some building requirements. In this scenario, ultra-high performance concrete [UHPC] has emerged as a promising trend in concrete technology due to its exceptional properties (1). It is extensively utilized in bridge engineering, infrastructure maintenance, and national defense projects (2-5). Although UHPC has a composition similar to

ma skład podobny do zwykłego betonu cementowego, wyróżnia się dwiema kluczowymi cechami. Po pierwsze, charakteryzuje się imponującą wytrzymałością mechaniczną i trwałością (6), zazwyczaj wytrzymałość na ściskanie przekracza 120 MPa, co przypisuje się jego bardzo gęstej mikrostrukturze (7). Po drugie, mieszanki UHPC zwykle zawierają dużą ilość spoiwa i wyjątkowo niski stosunek wody do spoiwa (8). Powszechnie uznaje się, że wprowadzenie dużej ilości dodatków mineralnych [SCM] przynosi korzyści ekonomiczne i środowiskowe nie pogarszając tym samym wydajności (9, 10).

Biorąc pod uwagę, że powszechnie stosowane składniki takie jak: cement, pył krzemionkowy [SF] i żużel wielkopiecowy [BFS] często są kosztowne i w niektórych przypadkach wykazują niewielką reaktywność, poszukiwanie alternatywnych surowców jest nadal wyzwaniem w rozwoju technologii UHPC (11-13). Pył krzemionkowy jest kluczowym proszkiem reaktywnym w technologii UHPC, zapewniając wyjątkowe właściwości mechaniczne UHPC (14, 15). Odpowiadają za ten fakt trzy czynniki: efekt wypełniacza (25,26), reakcja pucolanowa (16, 17) i efekt zarodkowania (18, 19). Stopień przereagowania SF wynosi około 30% (20), a większość ziaren SF (21) i BFS w zaczynie cementowym działa głównie jako wypełniacz. Nieprzereagowane ziarna SF i BFS stanowią fizyczne wypełniacze, co prowadzi do konkluzji nieefektywnego wykorzystania dodatków mineralnych [z ang. Supplementary Cementitious Materials - uzupełniające materiały cementowe - SCM]. Niedobór SF i BFS na rynku oraz ich wysokie koszty stanowią ograniczenia w rozwoju UHPC. Znalezienie sposobów na obniżenie kosztów bez uszczerbku dla właściwości ma kluczowe znaczenie dla rozwoju przyjaznych dla środowiska UHPC.

Wielkopiecowy żużel tytanowy [LS], powstający w wyniku wytapiania stali, wanadu i tytanu z magnetytu wanadowo-tytanowego, jest odpadem przemysłowym. Na całym świecie jest produkowany w ilości ponad 3 milionów ton rocznie, a zgromadzone na hałdach zapasy przekraczają 80 milionów ton (22). Obecnie notuje się duże zainteresowanie kompleksową utylizacją LS. Najbardziej rozpowszechnioną metodą jest wykorzystanie LS jako surowca do produkcji wysokiej jakości materiałów bogatych w tytan (23) oraz do celów budowlanych, w tym do produkcji cementu i materiałów spiekanych (24). W technologii betonu żużel tytanowy jest stosowany głównie jako dodatek mineralny i kruszywo (24-26). Badania konsekwentnie wykazały, że żużel tytanowy przewyższa właściwościami naturalne kruszywa. Ze względu na dużą zawartość składników krzemianowych i glinowych, podjęto wysiłki w celu weryfikacji możliwości wykorzystania żużla tytanowego jako dodatku. Mimo, że jego reaktywność jest mniejsza w porównaniu ze zwykłym żużlem wielkopiecowym, biorąc pod uwagę stabilność termodynamiczną jego składników, można z jego udziałem wytwarzać beton, który spełnia wymagania normowe zarówno w przypadku betonu zwykłego, jak i wysokowartościowego (27, 28). LS może spowodować zagęszczenie mikrostruktury stwardniałego betonu, prowadząc do zmniejszenia średniego rozmiaru porów, zapewniając w ten sposób atrakcyjne właściwości mechaniczne materiałów cementowych.

regular cement concrete, it stands out with two key features. Firstly, it boasts impressive specific strength and durability (6), typically with a compressive strength exceeding 120 MPa, attributed to its highly dense microstructure (7). Secondly, UHPC mixtures usually incorporate a high volume of binder and employ an extremely low water-to-binder ratio (8). It is widely acknowledged that incorporating a large amount of supplementary cementitious materials [SCMs] enhances economic and environmental benefits, reduces costs, and does not compromise performance (9, 10).

Using the common ternary system of cement, silica fume [SF], and blast furnace slag [BFS] as an illustration, the high cost and low degree of reaction of existing binders are still challenges in the development of UHPC (11-13). Silica fume, a key reactive powder in UHPC, offers a plausible explanation for UHPC's outstanding mechanical properties (14, 15). This is attributed to its threefold contribution: the filling effect (25,26), pozzolanic reaction (16, 17), and nucleation effect (18, 19). However, the degree of reaction of SF is only around 30% (20), with most SF (21) and BFS particles in the hardened paste functioning primarily as fillers. The unreacted SF and BFS serve as fillers, leading to the inefficient use of supplementary cementitious materials [SCMs]. The scarcity and high cost of SF and BFS have emerged as significant hurdles in the advancement of UHPC. Finding ways to reduce costs without compromising performance is crucial for developing environmentally friendly UHPC.

Blast furnace titanium slag [LS], resulting from the smelting of steel and vanadium-titanium from vanadium-titanium magnetite, is a significant industrial waste. Globally, it is produced at a rate of over 3 million tons per year, and the cumulative stockpile exceeds 80 million tons (22). Currently, there is a significant interest in the comprehensive utilization of LS. The most prevalent method is to utilize LS as a raw material for high quality titanium-rich materials (23) and construction purposes, including the production of cement and sintered materials (24). In concrete applications, titanium slag is primarily used as supplementary cementitious material and aggregate (24-26). Studies have consistently shown that titanium slag outperforms natural aggregates when used as an aggregate. Due to its high content of siliceous and aluminous components, efforts have been made to utilize titanium slag as an admixture for higher value-added applications. Although its reactivity is less compared to ordinary slag due to the high thermodynamic stability of its chemical components, it can still produce concrete that meets specifications when it replaces a lower amount of cement, whether for regular or high-performance concrete (27, 28). Specifically, LS can refine the microstructure of hardened paste, leading to a decrease in the average pore size, thereby ensuring the mechanical properties of cement-based materials to a certain extent.

Mechanical activation, known for enhancing the hydration activity of supplementary cementitious materials, theoretically has the potential to greatly increase the reactivity of titanium slag. Utilizing ultra-fine titanium slag for the production of ultra-high performance concrete represents a novel approach to the high-value-added

Aktywacja mechaniczna, prowadząca do zwiększania aktywności SCM, może także spowodować poprawę reaktywności żużla tytanowego. Wykorzystanie ultradrobego żużla tytanowego do produkcji betonu o ultrawysokowartościowego stanowi nowatorskie podejście do wykorzystania żużla. Jednak wpływ tego materiału na hydratację cementu nie jest szczegółowo opisany w literaturze. Niniejszy artykuł koncentruje się zatem na badaniu wpływu ultradrobego żużla tytanowego na proces hydratacji, właściwości mechaniczne i mikrostrukturę kompozytów cementowych oraz bada jego potencjał do wykorzystania w produkcji betonu wysokowartościowego. Wyniki badań mają na celu rozszerzyć wiedzę i umożliwić efektywne wykorzystanie żużla tytanowego.

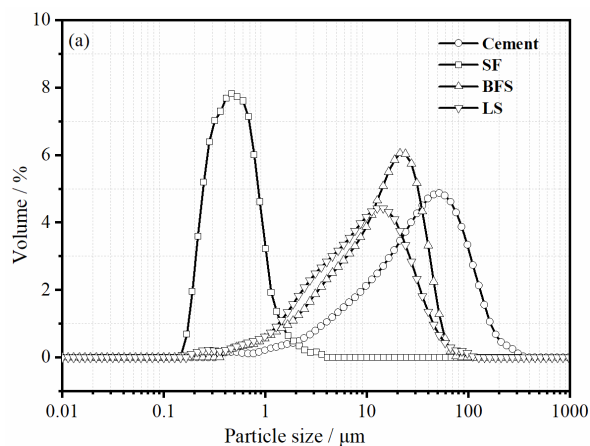
2. Część doświadczalna

2.1. Materiały

Cement użyty w tym badaniu to cement portlandzki P-II 52,5 produkowany przez Hubei Yadong Cement Co., Ltd. Dodatki mineralne to komercyjny mielony granulowany żużel wielkopiecowy [BFS] i pył krzemionkowy [SF]. Superplastyfikator polikarboksylanowy został pozyskany w Wuhan Huaxuan High-Tech Co, Ltd. Włókna stalowe użyte w badaniach to miedziane druty stalowe o długości 13 mm i średnicy 0,16 mm. Kruszywa składają się z trzech frakcji: 600-1000 μm , 355-600 μm i 120-180 μm . Zgodnie z założeniami (29), kruszywa zmieszano w równych proporcjach [1:1:1]. Granulowany wodą żużel tytanowy [LS] został pozyskany z Shandong Shengli Titanium Industry Co., Ltd. i przetworzony na bardzo drobny proszek o medianie [d50] 6,7 μm przy użyciu młyna kulowego. Rozkład wielkości cząstek użytych materiałów pokazano na rys. 1, a skład chemiczny podano w tablicy 1.

2.2. Przygotowanie próbek

Tablica 2 przedstawia składy mieszanek UHPC. Zgodnie z literaturą (30) spoiwem próbki kontrolnej jest mieszanka cementu, granulowanego żużla wielkopiecowego i pyłu krzemionkowego w stosunku 7:2:1. Składy UHPC zostały zaprojektowane z różną zawartością ultradrobego żużla tytanowego, zastępującego 25%, 50%, 75% i 100% udziału BFS.



Rys. 1. Rozkład wielkości ziaren surowców.

Fig. 1. The particle size distribution of raw materials.

utilization of titanium slag. However, the effects of ultra-fine titanium slag in cement-based materials are not well-documented. This paper therefore focuses on examining the impact of ultra-fine titanium slag on the hydration process, mechanical properties, and microstructure of cement-based materials, and investigates its potential for use in ultra-high performance concrete production. The findings aim to provide theoretical support for the resourceful utilization of titanium slag.

2. Experimental strategy

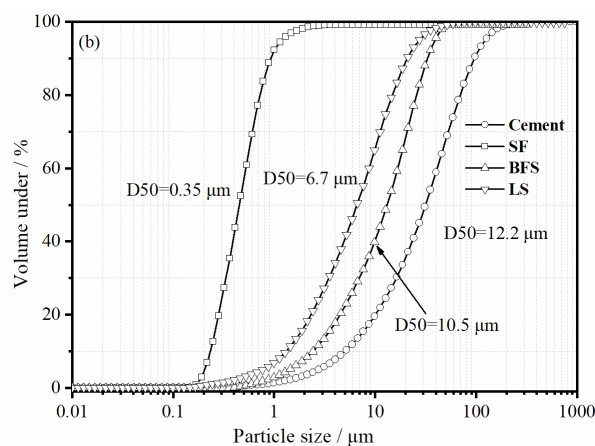
2.1. Materials

The cement used in this study is P-II 52.5 Portland cement produced by Hubei Yadong Cement Co., Ltd. The mineral additions are commercial granulated blast furnace slag powder [BFS] and silica fume [SF]. The high-efficiency polycarboxylate superplasticizer was purchased from Wuhan Huaxuan High-Tech Co., Ltd. The steel fibers used in this research are copper-plated steel wires with a length of 13 mm and a diameter of 0.16 mm. The aggregates consist of three gradations: 600-1000 μm , 355-600 μm , and 120-180 μm . According to reference (29), these aggregates were mixed in equal proportions [1:1:1]. The water-quenched titanium slag [LS] was obtained from Shandong Shengli Titanium Industry Co., Ltd., and processed into ultra-fine titanium slag powder with a median particle size [d50] of 6.7 μm using high-energy ball milling. The particle size distribution of the cementitious materials used is shown in Fig. 1, and the chemical composition is listed in Table 1.

2.2. Sample preparation

Table 2 presents the mix proportions for the UHPC mixtures. According to literature (30), the binder of control sample is a blend of cement, granulated blast furnace slag powder, and silica fume in a ratio of 7:2:1. The UHPC mix proportions were designed with varying contents of ultra-fine titanium slag, replacing 25 %, 50 %, 75 %, and 100 % of the BFS mass fraction.

The cementitious materials were first mixed with aggregates and stirred for 3 minutes. Water and superplasticizer were then added,



Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY SPOIW [% MAS].

THE CHEMICAL COMPOSITION OF BINDERS [% BY MASS].

	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	SO ₃
cement	21.0	64.5	5.6	3.1	0.7	\	0.6	2.3
LS	23.3	27.1	13.4	3.7	8.5	20.2	\	0.16
SF	91.1	1.1	0.7	0.6	0.1	\	2.2	0.3
BFS	32.9	33.6	14.7	1.4	8.7	\	1.6	3.1

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD UHPC [kg/m³].UHPC MIXTURE COMPOSITIONS STUDIED [kg/m³].

No.	Spoiwa / Binders				Piasek Sand	Woda Water	Włókna stalowe teel fibers	PCE
	Cement	SF	BFS	LS				
Blank	700	100	200	-	1000	160	200	15
LS25	700	100	150	50				
LS50	700	100	100	100				
LS75	700	100	50	150				
LS100	700	100	0	200				

Spoiwa zostały najpierw zmieszane z kruszywem i mieszane przez 3 minuty. Następnie dodano wodę i superplastifikator, po czym mieszano przez kolejne 5 minut. Kolejno dodano włókna stalowe i mieszano przez dodatkowe 5 minut. Świeżo wymieszany UHPC formowano w dwóch warstwach. Po napełnieniu każdej warstwy, została ona poddana 30-krotnej wibracji przy użyciu stołu wibracyjnego zgodnie z chińską normą krajową GB/T 17671, aby zapewnić odpowiedni stopień zagęszczenia UHPC. Próbkę miały wymiar 40 mm × 40 mm × 160 mm. Betony dojrzewały w standardowych warunkach [wilgotność względna > 90%, temperatura 20 ± 1 °C]. Aby ocenić rodzaj i udział produktów hydratacji oraz mikrostrukturę UHPC, przygotowano również zaczyny przy użyciu tych samych proporcji mieszanki spoiw.

2.3. Metody

Ciepło hydratacji: Proces hydratacji zaczynów UHPC badano za pomocą kalorymetru TAM Air. Zhomogenizowano spoiwo, wodę i superplastifikator, a ciepło uwalniane podczas hydratacji rejestrowano przez 72 godziny. Pomiar prowadzono w temperaturze 20°C.

Właściwości mechaniczne: Właściwości mechaniczne zostały ocenione zgodnie z normami GB/T17671-2021. Badania wytrzymałości na ściskanie i zginanie przeprowadzono przy szybkości obciążenia odpowiednio 2400 N/s i 50 N/s, wyniki stanowią średnią z sześciu pomiarów.

XRD: Do analizy produktów hydratacji UHPC wykorzystano dyfrakcję rentgenowską z użyciem aparatu D8 Advance [Bruker]. Szybkość skanowania ustawiono na 4°/min, z krokiem 0,02°, a dane zebrano w zakresie od 5° do 60°.

followed by another 5 minutes of stirring. Afterward, steel fibers were incorporated and stirred for an additional 5 minutes. The freshly mixed UHPC was divided into two layers and filled into a 40 mm × 40 mm × 160 mm steel mold. After each layer was filled, it was vibrated 30 times using a vibrating table in accordance with Chinese national standard GB/T 17671 to ensure the compactness of the UHPC. It was then cured under standard conditions [relative humidity > 90 %, temperature of 20 ± 1 °C] until the desired testing age. To analyze the hydration products and microstructure of the UHPC, corresponding pastes were also prepared using the same mix proportions.

2.3. Methods

Hydration heat: The hydration process of UHPC pastes was examined using a TAM air calorimeter. Binder, water, and superplasticizer were mixed uniformly, and the heat released during hydration was recorded for 72 hours at 20 °C.

Mechanical properties: The mechanical properties were assessed following GB/T17671-2021 standards. The compressive and flexural strength tests were conducted at loading rates of 2400 N/s and 50 N/s, respectively, with the final results being the average of six samples.

XRD: An D8 Advance X-ray powder diffractometer [Bruker] was utilized to analyze the hydration products of UHPC. The scan rate was set at 4 °/min, with a step size of 0.02 °, and data were collected from 5 ° to 60 °.

TG: A STA 449 F5 Jupiter thermal analyzer [Netzsch] was used to characterize the hardened paste under a nitrogen atmosphere, heating at 10 °C/min within the range 40-900 °C.

Nanoindentation: The microhardness was evaluated using a Nano Noveo nanoindentation tester [Bruker], with loading and unloading rates of 200 μN/s, a peak load of 2000 μN, and a pause time of 5 s. The testing range is 25 × 25 μm area of the material was tested with a precision of 1 μN.

MIP: The Poremaster-60 mercury intrusion apparatus [Anton Paar] was used to measure the microstructure of the hardened paste, testing at high pressures from 0 to 60000 Psi with a contact angle of 140 °.

3. Results and discussion

3.1. Hydration heat

Fig. 2 illustrates the impact of ultra-fine titanium slag on the hydration heat of UHPC. It shows that adding ultra-fine titanium slag reduces the hydration induction period, with this effect becoming more noticeable as the replacement rate increases. Moreover, as the LS replacement rate increases, the peak exothermic value rises and the duration of the exothermic reaction extends. The cumulative heat release for the control sample is 81.6 J/g, while for

TG: Analizator termiczny STA 449 F5 Jupiter [Netzsch] został użyty do badania składu fazowego zaczynów, próbki badano w atmosferze azotu, przy ogrzewaniu z szybkością 10°C/min w zakresie temperatur 40-900°C.

Nanoindentacja: Mikrotwardość została oceniona przy użyciu testera nanoindentacji NaNovea [Bruker], z szybkością wciśnięcia 200 µN/s, obciążeniem szczytowym 2000 µN i czasem wciśnięcia wynoszącym 5 s. Obszar poddany badaniu wynosi to powierzchnia 25 × 25 µm, dokładność pomiarowa 1 µN.

MIP: Porozymetr rtęciowy Poremaster-60 [Anton Paar] został użyty do pomiaru porowatości, użyte w celu penetracji rtęci ciśnienie w zakresie od 0 do 60000 Psi przy założonym kącie zwilżania 140°.

3. Wyniki i dyskusja

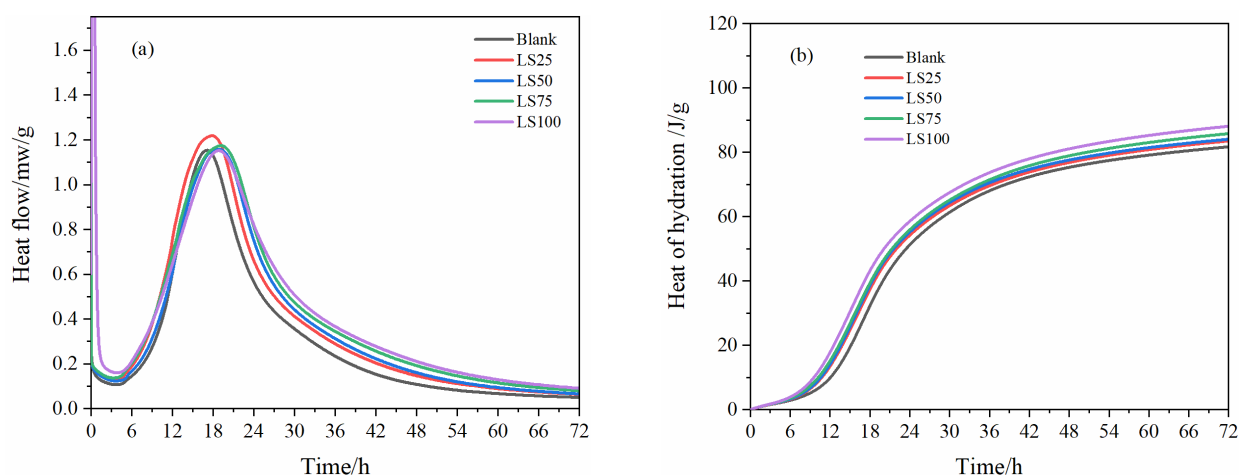
3.1. Ciepło hydratacji

Rys. 2 ilustruje wpływ ultradrobno żużla tytanowego na ciepło hydratacji UHPC. Wprowadzenie żużla tytanowego skraca okres indukcji, a efekt ten rośnie wraz ze wzrostem jego zawartości. Co

LS25, LS50, LS75, and LS100, it increases to 83.5 J/g, 84.0 J/g, 85.7 J/g, and 88.0 J/g, respectively. This indicates that the ultra-fine titanium slag accelerates the reaction of the cementitious materials. This acceleration can be attributed to two factors: 1) The ultra-fine slag with smaller particle size acts as a nucleus, facilitating the nucleation and growth of hydration products; 2) The lower hydrophilicity indirectly raises the water-to-binder ratio of UHPC pastes, creating a more favorable hydration environment for the cementitious materials. This observation is consistent with the findings of literature (31).

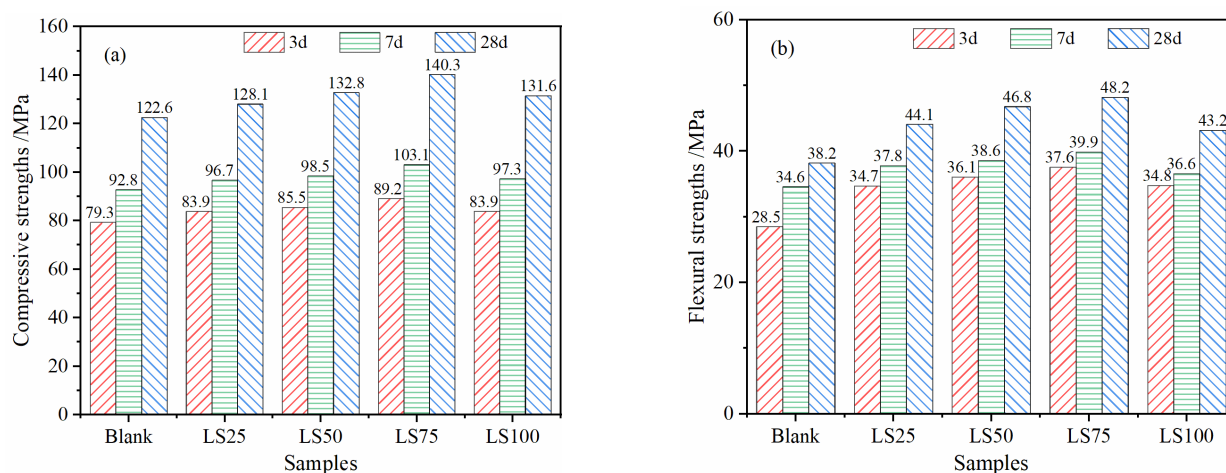
3.2. Mechanical properties

Fig. 3 presents the influence of ultra-fine titanium slag on the compressive and flexural strengths of UHPC at various curing ages. Fig. 3a reveals that UHPC samples with ultra-fine titanium slag consistently exhibit higher strengths than the control sample at different ages, with strengths initially rising and then declining as the substitution rate of the slag increases. The 28-day compressive strength of the control sample is 122.6 MPa, peaking at 140.3 MPa with a 75 % substitution rate of the slag, which is improved by 14.4 %. Besides enhancing hydration heat, the slag's effective



Rys. 2. Wyniki pomiarów kalorymetrii izotermicznej zaczynów UHPC.

Fig. 2. Isothermal calorimetric measurements of UHPC pastes.



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie [a] oraz zginanie [b] betonów UHPC.

Fig. 3. Compressive strength [a] and flexural strength [b] of UHPC.

więcej, wraz ze wzrostem udziału LS, wartość maksimum głównego efektu egzotermicznego na krzywej szybkości wydzielania ciepła wzrasta, a czas jego trwania wydłuża się. Skumulowana ilość wydzielonego ciepła próbki kontrolnej wynosi 81,6 J/g, podczas gdy dla LS25, LS50, LS75 i LS100 wzrasta odpowiednio do 83,5 J/g, 84,0 J/g, 85,7 J/g i 88,0 J/g. Wskazuje to, że ultradrobny żużel tytanowy przyspiesza hydratację spoiw mieszanych. Przyspieszenie to można przypisać dwóm czynnikom: 1) ultradrobne ziarna żużla działają jak zarodki, ułatwiając wzrost produktów hydratacji na ich powierzchni; 2) zmniejszona wodożądność wpływa na podniesienie efektywnego stosunku wodno-spoiwowego UHPC, powodując szybsze rozpuszczanie i efektywniejszą hydratację. Obserwacja ta jest zgodna z literaturą (31).

3.2. Właściwości mechaniczne

Rys. 3 przedstawia wpływ ultradrobного żużla tytanowego na wytrzymałość na ściskanie i zginanie UHPC po różnym czasie dojrzewania. Wyniki badań przedstawione na rys. 3a, wskazują, że próbki UHPC z ultradrobным żużlem tytanowym wykazują wyższą wytrzymałość niż próbka kontrolna, przy czym wytrzymałość początkowo rośnie, a następnie maleje wraz ze wzrostem stopnia podstawienia żużla. 28-dniowa wytrzymałość na ściskanie próbki kontrolnej wynosi 122,6 MPa, osiągając wartość maksymalną 140,3 MPa przy 75% stopniu zastąpienia żużla, co oznacza poprawę o 14,4%. Efekt wypełniacza i zwiększone ciepło hydratacji przyczynia się do wzrostu wytrzymałości. Nawet gdy cały granulowany żużel wielkopiecowy został zastąpiony ultradrobным żużlem tytanowym, wytrzymałość na ściskanie UHPC pozostaje wyższa niż betonu kontrolnego.

Wytrzymałość na zginanie wykazuje taką samą tendencję jak wytrzymałość na ściskanie. 3-dniowa wytrzymałość na zginanie próbki kontrolnej wynosi 28,5 MPa, podczas gdy w próbce LS75 osiąga 37,6 MPa, co stanowi wzrost o 31,9%. Zazwyczaj wpływ dodatków mineralnych na właściwości mechaniczne betonu zależy od ich efektu wypełniacza, reakcji pucolanowej i wpływu na strefę kontaktu kruszywo-zaczyn [ITZ] (32). Korzystny wpływ żużla na właściwości mechaniczne prawdopodobnie wynika ze zwiększonej ilości produktów hydratacji, ulepszonej ITZ i zoptymalizowanej struktury porów.

3.3. Dyfraktometria rentgenowska

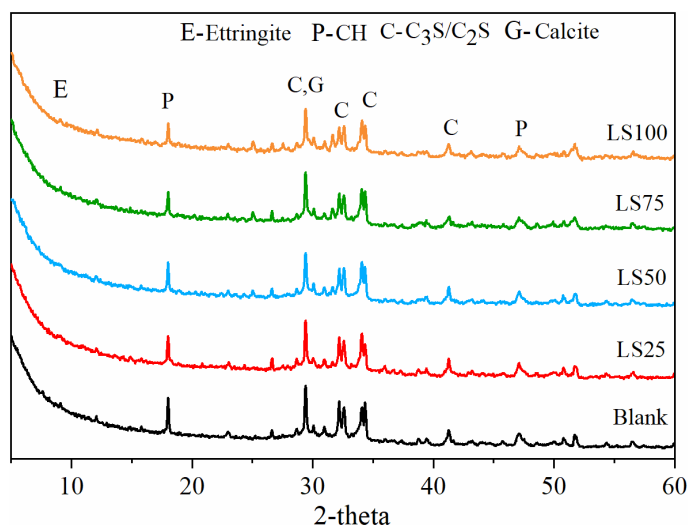
Aby lepiej poznać wpływ ultradrobного żużla tytanowego na hydratację i właściwości mechaniczne UHPC, przeprowadzono analizę składu fazowego [XRD] produktów hydratacji UHPC z różnym udziałem LS po 28 dniach hydratacji. Jak pokazano na rys. 4, na dyfraktogramach wszystkich próbek stwierdzono obecność refleksów pochodzących od $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , ettringitu i nieprzereagowanych faz klinkierowych. Po dodaniu ultradrobного żużla tytanowego nie wykryto żadnych nowych faz. Dodatkowo, wraz ze wzrostem jego udziału w próbce, intensywność refleksów charakterystycznych dla $\text{Ca}(\text{OH})_2$ i $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ ma tendencję spadkową. Ponieważ ilość użytego cementu pozostaje stała, zmniejszenie charakterystycznej intensywności refleksu $\text{Ca}(\text{OH})_2$

filling of the paste also contributes to the strength increase. Consequently, even when all granulated blast furnace slag is replaced with ultra-fine titanium slag, the compressive strength of UHPC remains higher than the control sample.

The flexural strength shows the same trend as the compressive strength. The 3-day flexural strength of control sample is 28.5 MPa, whereas LS75 achieves 37.6 MPa, a 31.9% enhancement. Typically, the impact of supplementary cementitious materials on mechanical properties of concrete depends on their filling effect, pozzolanic reaction, and influence on the interfacial transition zone [ITZ] (32). The beneficial effect of slag on mechanical properties likely stems from increased hydration products, improved ITZ, and optimized pore structure.

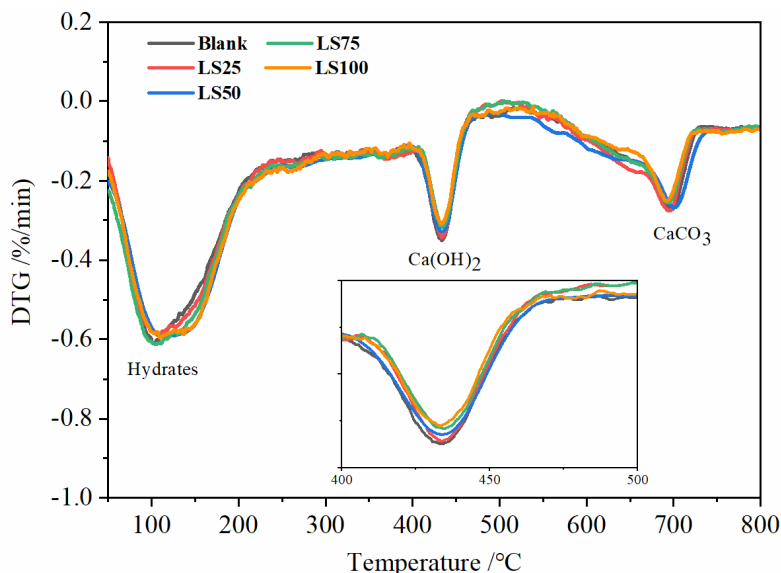
3.3. X-ray diffraction

To better reveal the influence of ultra-fine titanium slag on the hydration and mechanical properties of UHPC, XRD analysis was conducted on the hydration products of UHPC with different substitution rates of ultra-fine titanium slag after 28 days of reaction. As shown in Fig. 4, the XRD patterns of all samples include $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaCO_3 , ettringite, and unreacted clinker minerals. No new phases were detected after the incorporation of ultra-fine titanium slag. Additionally, as the substitution rate of ultra-fine titanium slag increases, the peak intensities of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{S}$ characteristic peaks all show a decreasing trend. Since the amount of cement used remains constant, the reduction in the characteristic peak intensity of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is necessarily due to the pozzolanic reaction, which is sufficient to prove that the pozzolanic activity of the ultra-fine titanium slag at 28 days is higher than that of the granulated blast furnace slag powder. This may be due to the ultra-fine treatment providing more reaction sites for the titanium slag. Meanwhile, the ultra-fine treatment can form a large number of surface defects on the titanium slag, promoting its dissolution kinetics in an alkaline environment, which has been confirmed in studies on the ultra-fine treatment of fly ash, nickel slag, and



Rys. 4. Dyfraktogramy zaczynów z różną zawartością LS.

Fig. 4. XRD patterns of UHPC pastes with different ultrafine LS replacement rates.



Rys. 5. Krzywe DTG zaczynów UHPC z różną zawartością LS.

Fig. 5. DTG results of UHPC pastes with different ultrafine LS replacement rates.

jest spowodowane reakcją pucolanową. To potwierdza, że aktywność pucolanowa ultradrobного żużla tytanowego jest wyższa niż granulowanego żużla wielkopiecowego. Różnice są widoczne już po 28 dniach hydratacji. Mechaniczna aktywacja żużla tytanowego prawdopodobnie wpłynęła na jego reaktywność. Przemiał materiału do bardzo dużych powierzchni właściwych i niewielkich wymiarów ziaren powoduje tworzenie się dużej ilości defektów powierzchniowych, przyspieszając kinetykę rozpuszczania w środowisku alkalicznym, co zostało potwierdzone w badaniach nad ultradrobną obróbką popiołu lotnego, żużla niklowego i innych domieszek (33, 34). Wyniki XRD wskazują, że ultradrobny żużel tytanowy ma dobrą aktywność pucolanową i może być stosowany jako alternatywa dla mielonego granulowanego żużla wielkopiecowego w UHPC.

3.4. Analiza termograwimetryczna

Krzywe DTG na przedstawione na rys. 5 pokazują utratę masy produktów hydratacji UHPC po 28 dniach reakcji, przy czym wszystkie próbki wykazują cztery odrębne efekty w następujących zakresach temperatur: 50-250°C, 400-500°C, 600-750°C i 800-900°C. Obszar 50-250°C reprezentuje utratę wody w żelu C-S-H, ettringicie i innych uwodnionych produktach (35). Obszar 400-500°C jest spowodowany rozkładem wodorotlenku wapnia (36), a efekt w temperaturze 600-750°C pochodzi z rozkładu CaCO_3 . Aby lepiej zrozumieć wpływ żużla na hydratację, obliczono zawartość wodorotlenku wapnia metodą opisaną w literaturze (37). Wyniki przedstawiono na rys. 6.

Wyniki pokazują, że zawartość wodorotlenku wapnia zmniejsza się wraz ze wzrostem udziału ultradrobного żużla tytanowego. Próbką kontrolna ma zawartość 5,96%, podczas gdy LS25, LS50, LS75 i LS100 mają zawartość odpowiednio 5,78%, 5,28%, 5,03% i 4,92%. Biorąc pod uwagę, że udział cementu jest stały, zawartość wodorotlenku wapnia powinna być teoretycznie taka sama dla wszystkich próbek UHPC. Spadek zawartości wodorotlenku

other admixtures (33, 34). The XRD results indicate that ultra-fine titanium slag has good pozzolanic activity and can be used to replace granulated blast furnace slag powder in UHPC.

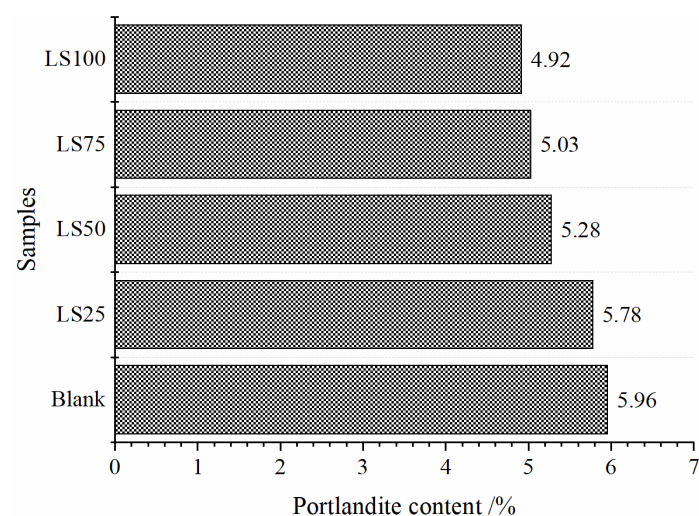
3.4. Thermogravimetric analysis

The DTG curves in Fig. 5 show the weight loss of UHPC hydration products after 28 days of reaction, with all samples displaying four distinct regions: 50-250 °C, 400-500 °C, 600-750 °C, and 800-900 °C. The 50-250 °C region represents the loss of water in C-S-H gel, ettringite, and other products (35). The 400-500 °C region is due to the decomposition of calcium hydroxide (36), and the peak at 600-750 °C is from the decomposition of CaCO_3 . To understand the impact of slag on hydration better, we calculated the calcium hydroxide content based on literature (37), as shown in Fig. 6.

The results indicate that the calcium hydroxide content decreases as the ultra-fine titanium slag substitution rate increases. The control sample has a content of 5.96%, while LS25, LS50, LS75, and LS100 have contents of 5.78%, 5.28%, 5.03%, and 4.92%, respectively. Given that the cement dosage is constant, the calcium hydroxide content should theoretically be the same for all UHPC samples. The decrease in calcium hydroxide content, as evidenced by XRD results, suggests that the ultra-fine titanium slag undergoes a pozzolanic reaction.

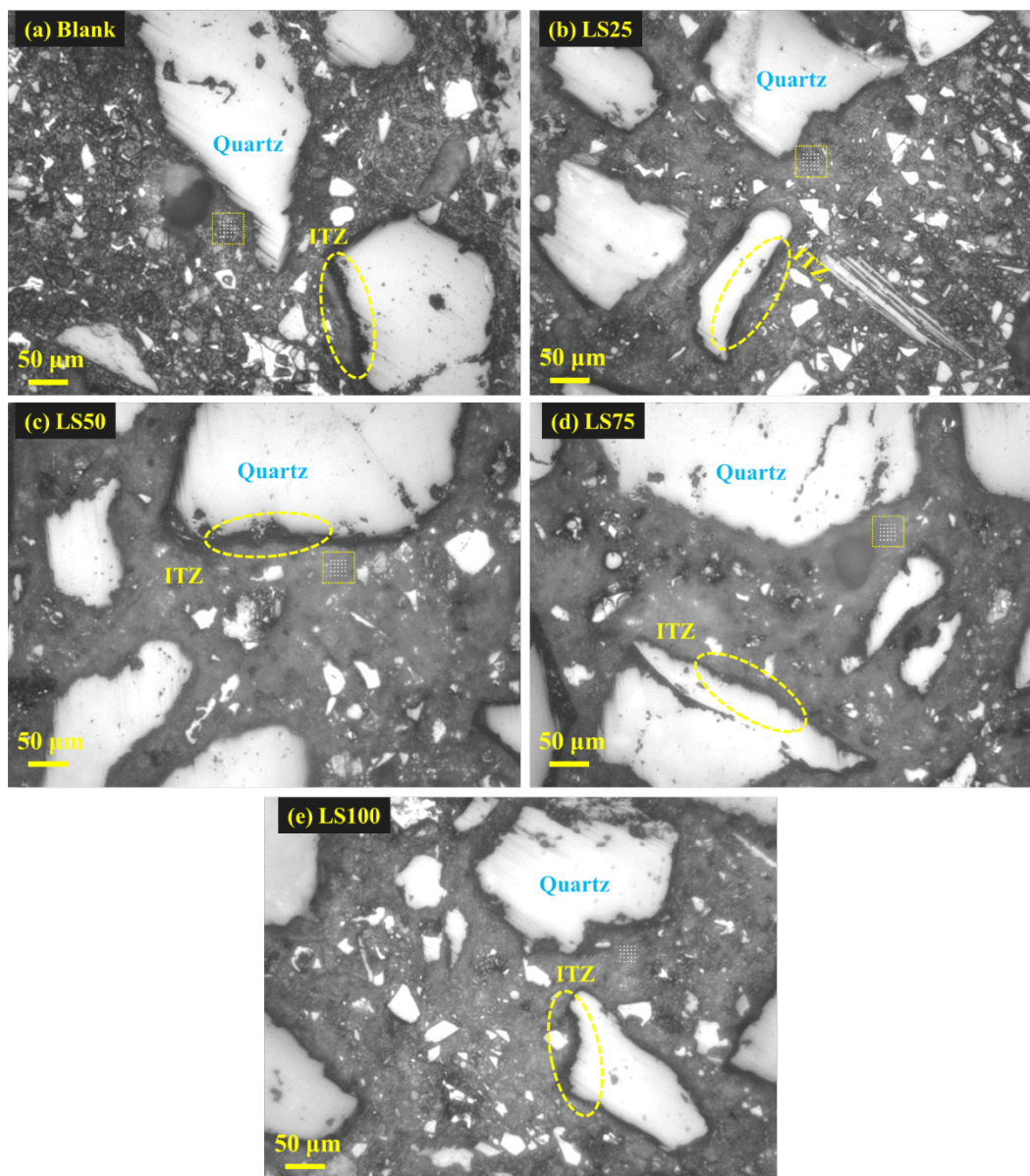
3.5. Micro-mechanical properties

Nanoindentation was used to assess the micromechanical properties of UHPC after 28 days of curing. Fig. 7 presents the micrograph and indentation grid of the hardened UHPC paste, indicating that the addition of ultra-fine titanium slag notably enhances the interfacial transition zone in UHPC. This improvement could be a key factor contributing to the enhanced macroscopic



Rys. 6. Zawartość wodorotlenku wapnia w zaczynach UHPC z różną zawartością LS po 28 dniach hydratacji

Fig. 6. Calcium hydroxide content in UHPC pastes with different ultrafine LS replacement rates at 28d.



Rys. 7. Wpływ ultradrobego LS na mikro-mechaniczne właściwości UHPC

Fig. 7. Effect of ultra-fine LS on the micro-mechanical properties of UHPC.

wapnia sugeruje, że ultradrobny żużel tytanowy ulega reakcji pucolanowej.

3.5. Właściwości mikro-mechaniczne

Nanoindentację wykorzystano do oceny właściwości mikromechanicznych UHPC po 28 dniach dojrzewania. Rys. 7 przedstawia obrazy próbek i położenie siatki wgłębień w stwardniałym zaczynie UHPC. Wyniki wskazują, że dodatek ultradrobego żużla tytanowego znacznie poprawia strefę kontaktu kruszywo-zaczyn w UHPC. Poprawa ta może być kluczowym czynnikiem dla poprawy makroskopowych właściwości mechanicznych UHPC. Jak pokazano w tablicy 3, średnia mikrotwardość i moduł sprężystości, wykazują początkowo tendencję rosnącą, a następnie malejącą wraz ze wzrostem stopnia podstawienia ultradrobny żużlem tytanowym. Wszystkie próbki z LS przewyższają próbkę kontrolną, co jest zgodne z wynikami badań właściwości mechanicznych i podkreśla pozytywny wpływ żużla. Spadek mikrotwardości

mechanical properties of UHPC. The average microhardness and elastic modulus, as shown in Table 3, follow a trend of initially increasing and then decreasing with the rising substitution rate of ultra-fine titanium slag. However, all samples with ultra-fine titanium slag outperform the control sample, aligning with the mechanical property test results and highlighting the positive impact of the slag. The decrease in microhardness and elastic modulus at high substitution levels might be attributed to reduced microstructure density due to increased water demand.

Tablica 3 / Table 3

ŚREDNIA MIKROTWARDOŚĆ I MODUŁ SPRĘŻYSTOŚCI UHPC.

THE AVERAGE MICROHARDNESS AND ELASTIC MODULUS OF UHPC.

	Blank	LS25	LS50	LS75	LS100
Twartość Hardness [GPa]	4.27	5.39	5.92	6.28	5.86
Moduł / Modulus	28.47	31.14	34.32	37.26	32.23

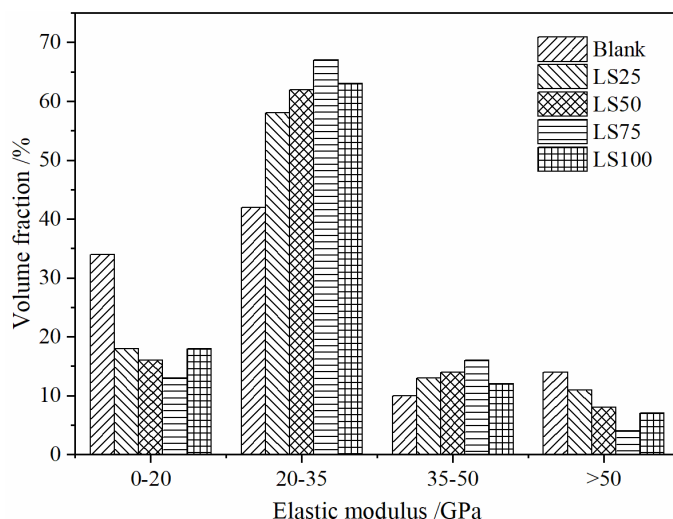
i modułu sprężystości przy dużych poziomach zastąpienia można przypisać zmniejszonej gęstości mikrostruktury z powodu zwiększonego zapotrzebowania na wodę.

Rys. 8 przedstawia udziały objętościowe różnych składników w UHPC. Są one zwykle klasyfikowane na podstawie ich modułu sprężystości E : fazy nieuwodnione [$E > 50$ GPa], C-S-H [$7 \leq E < 50$ GPa] i pory [$E < 7$ GPa] (8). Co więcej, C-S-H o module sprężystości pomiędzy 7-20 GPa jest uważany za materiał o niskiej gęstości [LD], 20-35 GPa to materiał o wysokiej gęstości [HD], a 35-50 GPa to C-S-H o ultrawysokiej gęstości [UHD] (16). Dodatek ultradrobego żużla tytanowego zwiększa proporcje HD i UHD C-S-H, jednocześnie zmniejszając ilości LD C-S-H i faz nieuwodnionych. Sugeruje to, że ultradrobny żużel tytanowy znacznie poprawia mikrotwardość UHPC.

3.6. Porozymetria rtęciowa

Rys. 9 przedstawia rozkład wielkości porów próbek UHPC zbadań za pomocą MIP. Wyniki pokazują, że większość porów we wszystkich próbkach UHPC jest mniejsza niż 50 nm. Rozmiar porów początkowo maleje, a następnie wzrasta wraz ze wzrostem stopnia podstawienia ultradrobny żużel tytanowy. Najczęściej występujący rozmiar porów we wszystkich próbkach UHPC z ultradrobny żużel tytanowy jest mniejszy niż w próbce kontrolnej, co wskazuje na rolę LS w zwiększaniu stopnia hydratacji i optymalizacji struktury porów. Średnica porów występująca w największym udziale w próbce referencyjnej wynosi 29,0 nm, natomiast w próbkach zawierających LS zmniejsza się do 25,7 nm dla LS25, 24,1 nm dla LS50, 21,2 nm dla LS75 i 24,0 nm dla LS100.

Rys. 10 przedstawia udziały objętościowe porów, które wykazują tendencję podobną do rozkładu wielkości porów. Po dodaniu ultradrobno żużla tytanowego udział porów żelowych [<10 nm] wzrasta, podczas gdy stosunek dużych porów kapilarnych [>100 nm] maleje w porównaniu z próbką referencyjną. Należy zauważyć, że rysunek 9 przedstawia tylko pory mniejsze niż 1000 nm, podczas gdy rysunek 10 zawiera pory większe niż 1000 nm, co prowadzi do zauważalnego rozróżnienia między tymi dwoma rozkładami. Można wnioskować, że ultradrobny żużel tytanowy ma dużą



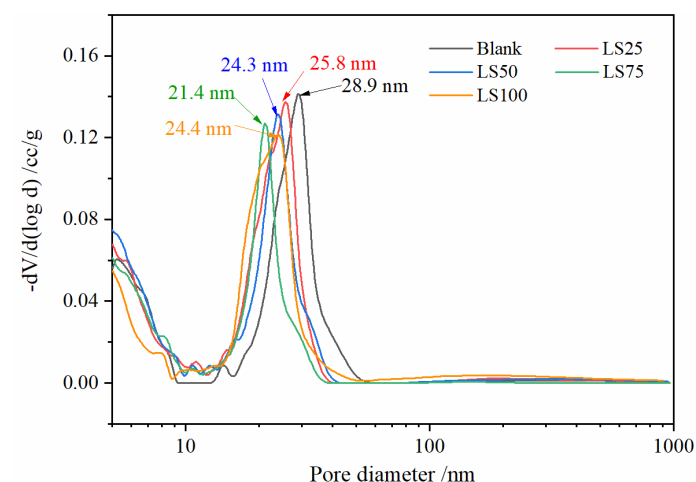
Rys. 8. Udział objętościowy faz o różnej mikrotwardości w UHPC.

Fig. 8. Volume fractions of constituent phases of UHPC.

Figure 8 shows the volume fractions of the different phases in UHPC. In UHPC, the phases are usually classified based on their elastic modulus [E]: unhydrated phases [$E > 50$ GPa], C-S-H [$7 \leq E < 50$ GPa], and pores [$E < 7$ GPa] (29). Furthermore, C-S-H with an elastic modulus between 7-20 GPa is considered low-density [LD], 20-35 GPa is high-density [HD], and 35-50 GPa is ultra-high-density [UHD] C-S-H (16). The addition of ultra-fine titanium slag increases the proportions of HD and UHD C-S-H, while decreasing the amounts of LD C-S-H and unhydrated phases. This suggests that the ultra-fine titanium slag significantly improves the micro-hardness of UHPC.

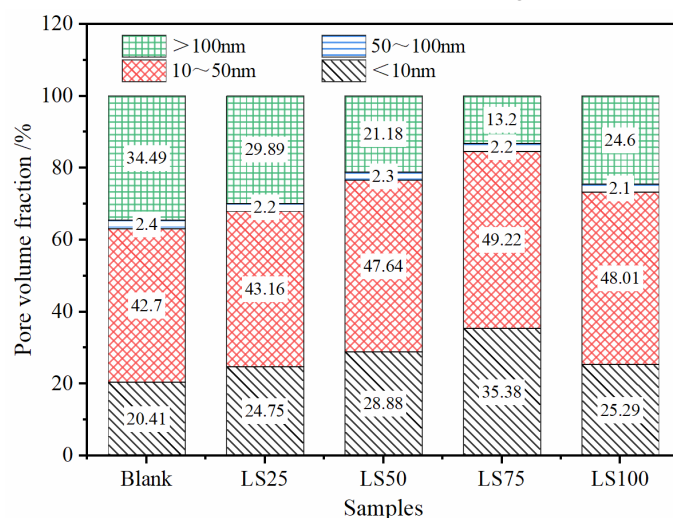
3.6. Mercury intrusion porosimetry

Fig. 9 presents the pore size distribution of UHPC samples characterized by MIP. The results show that the majority of pores in all UHPC samples are smaller than 50 nm. The most probable pore size initially decreases and then increases as the substitution rate of ultra-fine titanium slag increases. The most probable pore size in all UHPC samples with ultra-fine titanium slag is smaller than



Rys. 9. Wpływ ultradrobno LS na rozkład wielkości porów w UHPC.

Fig. 9. The effect of ultra-fine LS on the pore size distribution of UHPC.



Rys. 10. Wpływ ultradrobno LS na udział objętościowy porów w UHPC.

Fig. 10. The effect of ultra-fine LS on the pore volume fraction of UHPC.

zdolność wypełniania porów i wykazuje aktywność pucolanową, przyczyniając się do optymalizacji mikrostruktury i poprawy porowatości. Wyniki te stanowią logiczne wyjaśnienie obserwowanych zmian makroskopowych właściwości mechanicznych.

4. Wnioski

1. Ultradrobny żużel tytanowy w pewnym stopniu przyspiesza proces reakcji spoiw cementowych. Wytrzymałość UHPC, w których zamiast części mielonego granulowanego żużla wielkopieczowego zastosowano ultradrobny żużel tytanowy jest wyższa niż w przypadku betonu kontrolnego, osiągając maksymalną wartość przy 75% wskaźniku zastąpienia.
2. Dodatek ultradrobno żużla tytanowego może sprzyjać tworzeniu się produktów hydratacji, zwiększając w ten sposób mikrotwardość UHPC i poprawiając strefę przejściową między fazami występującymi w mikrostrukturze.
3. Ultradrobny żużel tytanowy do pewnego stopnia poprawia strukturę porów stwardniałego zaczynu. Jednakże, gdy jego zawartość jest zbyt wysoka, może nie sprzyjać rozwojowi pożądanej struktury porów, prowadząc do tendencji spadkowej wytrzymałości na ściskanie.
4. Biorąc pod uwagę poprawę różnych właściwości UHPC, ultradrobny żużel tytanowy może stanowić składnik przyjaznego dla środowiska UHPC.

Podziękowania

Autorzy dziękują za wsparcie ze strony the Corps Key Scientific and Technological Attack Plan [2023AB013-03].

Literatura / References

1. J.A. Patel, D.B. Rajiwal, Use of Sugar Cane Bagasse Ash as Partial Replacement of Cement in Concrete" An Experimental Study, (5) (2015).
2. R. Yu, X. Zhang, Y. Hu, J. Li, F. Zhou, K. Liu, J. Zhang, J. Wang, Z. Shui, Development of a rapid hardening ultra-high performance concrete (R-UHPC): From macro properties to micro structure. *Constr. Build. Mater.* **329**, 127188 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127188>
3. J. Xi, J. Liu, K. Yang, S. Zhang, F. Han, J. Sha, X. Zheng, Role of silica fume on hydration and strength development of ultra-high performance concrete. *Constr. Build. Mater.* **338**, 127600 (2022). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.127600>
4. A.S. Faried, S.A. Mostafa, B.A. Tayeh, T.A. Tawfik, Mechanical and durability properties of ultra-high performance concrete incorporated with various nano waste materials under different curing conditions. *J. Build. Eng.* **43**(5), 102569 (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.job.2021.102569>
5. Y. Lin, J. Yan, Z. Wang, F. Fan, C. Zou, Effect of silica fumes on fluidity of UHPC: Experiments, influence mechanism and evaluation methods, *Constr. Build. Mater.* **210**, 451-460 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.03.162>
6. J. Li, Z. Wu, C. Shi, Q. Yuan, Z. Zhang, Durability of ultra-high performance concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **255**, 119296 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119296>
7. C. Shi, Z. Wu, J. Xiao, D. Wang, Z. Huang, Z. Fang, A review on ultra

that of the control sample, indicating the role of ultra-fine titanium slag in enhancing hydration and optimizing pore structure. The most probable pore size in the blank sample is 29.0 nm, which decreases to 25.7 nm for LS25, 24.1 nm for LS50, 21.2 nm for LS75, and 24.0 nm for LS100.

Fig. 10 displays the pore volume fraction results, which follow a trend similar to the pore size distribution. When ultra-fine titanium slag is added, the proportion of gel pores [<10 nm] increases, while the ratio of large capillary pores [>100 nm] decreases, compared to the blank sample. It should be pointed out that Figure 9 displays only the pores smaller than 1000 nm, whereas Figure 10 incorporates pores larger than 1000 nm, leading to a noticeable distinction between the two figures. This suggests that the ultra-fine titanium slag has a high capacity for filling pores and exhibits pozzolanic activity, contributing to the optimization of microstructure and improved compactness. These findings provide a logical explanation for the observed changes in macroscopic mechanical properties.

4. Conclusions

1. The ultra-fine titanium slag accelerates the reaction process of the cementitious materials to a certain extent. The strength of UHPC with the replacement of granulated blast furnace slag by ultra-fine titanium slag is higher than that of the control sample, reaching the maximum value at a 75 % substitution rate.
2. The addition of ultra-fine titanium slag can promote the formation of hydration products, thereby increasing the microhardness of UHPC and improving the interfacial transition zone.
3. Ultra-fine titanium slag optimizes the pore structure of hardened paste to a certain extent. However, when the content of ultra-fine titanium slag is too high, it may not be conducive to the development of pore structure, leading to a downward trend in strength.
4. Considering the various properties of UHPC, ultra-fine titanium slag has the feasibility of preparing green and environmentally friendly UHPC.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the Corps Key Scientific and Technological Attack Plan [2023AB013-03].

- high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design. *Constr. Build. Mater.* **101**(1), 741-751 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.10.088>
8. Y. Su, C. Wu, J. Li, Z.X. Li, W. Li, Development of novel ultra-high performance concrete: From material to structure. *Constr. Build. Mater.* **135**, 517-528 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.12.175>
9. M.S. Meddah, M.A. Ismail, S. El-Gamal, H. Fitriani, Performances evaluation of binary concrete designed with silica fume and metakaolin. *Constr. Build. Mater.* **166**, 400-412 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.138>
10. A.M.Zeyad, M.A.M.Johar, A.Abutaleb, B.A.Tayeh, The effect of steam curing regimes on the chloride resistance and pore size of high-strength green concrete. *Constr. Build. Mater.* **280**, 122409 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122409>
11. R. Yu, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers, Development of an eco-friendly Ultra-High Performance Concrete (UHPC) with efficient cement and mineral admixtures uses. *Cem. Concr. Comp.* **55**(1), 383-394 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.024>
12. M. Aldahdooh, N.M. Bunnori, M.A.M. Johari, Influence of palm oil fuel ash on ultimate flexural and uniaxial tensile strength of green ultra-high performance fiber reinforced cementitious composites. *Mater. Des.* **54**, 694-701 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.08.094>
13. Z.H. He, H.N. Zhu, M.Y. Zhang, J.Y. Shi, S.G. Du, B. Liu, Autogenous shrinkage and nano-mechanical properties of UHPC containing waste brick powder derived from construction and demolition waste. *Constr. Build. Mater.* **306**, 124869 (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124869>
14. E.Ghafari, S.A.Ghahari, H.Costa, E.Júlio, A.Portugal, L.Durães, Effect of supplementary cementitious materials on autogenous shrinkage of ultra-high performance concrete. *Constr. Build. Mater.* **127**, 43-48 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.123>
15. A. Tafraroui, G. Escadeillas, S. Lebailli, T. Vidal, Metakaolin in the formulation of UHPC. *Constr. Build. Mater.* **23**(2), 669-674 (2009). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.02.018>
16. N.K. Lee, K.T. Koh, M.O. Kim, G.S. Ryu, Uncovering the role of micro silica in hydration of ultra-high performance concrete (UHPC). *Cem. Concr. Res.* **104**, 68-79 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.11.002>
17. P. Richard, M. Cheyrezy, Composition of reactive powder concretes. *Cem. Concr. Res.* **25**(7), 1501-1511 (1995). [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(95\)00144-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(95)00144-2)
18. N.A. Soliman, A. Tagnit-Hamou, Partial substitution of silica fume with fine glass powder in UHPC: Filling the micro gap. *Constr. Build. Mater.* **139**, 374-383 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.084>
19. J.J. Thomas, H.M. Jennings, J.J. Chen, Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *J. Phys. Chem. C* **113**(11), 4327-4334 (2009). <http://dx.doi.org/10.1021/jp809811w>
20. K. Habel, M. Viviani, E. Denarié, E. Brühwiler, Development of the mechanical properties of an Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC). *Cem. Concr. Res.* **36**(7), 1362-1370 (2006). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.009>
21. Z. Mo, R. Wang, X. Gao, Hydration and mechanical properties of UHPC matrix containing limestone and different levels of metakaolin. *Constr. Build. Mater.* **256**, 119454 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119454>
22. J. Jing, Y.F. Guo, S. Wang, F. Chen, L. Yang, G. Qiu, Recent Progress in Electric Furnace Titanium Slag Processing and Utilization: A Review. *Crystals* **12**(7), 12070958 (2022). <https://doi.org/10.3390/cryst12070958>
23. X.Feng, L.Y.Jiang, B. Y.Song, Titanium white sulfuric acid concentration by direct contact membrane distillation. *Chem. Eng. J.* **285**, 101-111 (2016). <http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.064>
24. T. Zhang, B. Huang, Application of Pre-Wetted High Titanium Heavy Slag Aggregate in Cement Concrete. *Materials* **15**(3), 15030831 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15030831>
25. S. Gao, S. Xu, Toughness study on PVA fiber reinforced cementitious composites using total work done by horizontal load. *J. Southeast Univ.* **37**, 324-329 (2007).
26. H.E. Zhi-Jun, Research on Preparation of Concrete with Pulverized Titanium Slag. *China Harbour Engineering* (2004).
27. S.L. Otoo, Q. Li, Y. Wu, G. Lai, N.O. Amu-Darko, C. Deng, S. Li, W. Chen, Utilization of Titanium Slag in Cement Grout for Gamma Radiation Shielding: Hydration, Microstructure, Mechanical Properties and Gamma-Ray Attenuation Performance. *Constr. Build. Mater.* **402**, 133031 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133031>
28. J. Wang, J. Li, Y. Gao, Z. Lu, L. Hou, Mechanical and Drying Shrinkage Performance Study of Ultra-High-Performance Concrete Prepared from Titanium Slag under Different Curing Conditions. *Materials* **17**(17), 17174201 (2024). <https://doi.org/10.3390/ma17174201>
29. Y. Wang, J. Wang, Y. Wu, Y. Li, X. He, Y. Su, B. Strnad, Preparation of sustainable ultra-high performance concrete (UHPC) with ultra-fine glass powder as multi-dimensional substitute material. *Constr. Build. Mater.* **401**, 132857 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132857>
30. [30] Y. Wang, Z. Yuan, J. Yang, Y. He, X. He, Y. Su, B. Strnad, Utilization of ultra-fine copper slag to prepare eco-friendly ultrahigh performance concrete by replacing silica fume, *Construction and Building Materials* **406**(000) (2023) 9.
31. J.K. Sun, S.H. Huang, W. Chen, B. Li, J. Liu, Experimental Study on Mechanics Performance of Complex High Titanium Heavy Slag Concrete. *Adv. Mater. Res.* **671-674**(2), 1800-1804 (2013). <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.671-674.1800>
32. L.F. Jochem, C.A. Casagrande, L. Onghero, P.J.P. Gleize, Effect of partial replacement of the cement by glass waste on cementitious pastes. *Constr. Build. Mater.* **273**, 121704 (2020). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121704>
33. P. Pormmoon, V.F.A. Information, P. Charoenamnuaysuk, V.F.A. Information, C. Jaturapitakkul, V.F.A. Information, P. Chindaprasirt, V.F.A. Information, W. Tangchirapat, Strength, shrinkage, heat evolution, and microstructure of high performance concrete containing high proportions of ground bottom ash blended with fly ash. *J. Sust. Cem. Bas. Mater.* **12**(10), 1270-1285 (2023). <http://dx.doi.org/10.1080/21650373.2023.2214138>
34. H. Choi, W. Lee, J.E. Lee, H.S. Chung, W.S. Choi, Ultra-fine grinding of inorganic powders by stirred ball mill: Effect of process parameters on the particle size distribution of ground products and grinding energy efficiency. *Met. Mater. Int.* **13**(4), 353-358 (2007). <http://dx.doi.org/10.1007/BF03027893>
35. L. Sun, X. Zhu, M. Kim, G. Zi, Alkali-silica reaction and strength of concrete with pretreated glass particles as fine aggregates. *Constr. Build. Mater.* **271**(7), 121809 (2021). <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121809>
36. G. Liang, D. Ni, H. Li, B. Dong, Z. Yang, Synergistic effect of EVA, TEA and C-S-Hs-PCE on the hydration process and mechanical properties of Portland cement paste at early age. *Constr. Build. Mater.* **272**(1), 121891 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121891>

37. Y. Wang, X. Li, W.J. Miao, B. Jiang, Y. Su, X. He, M. Ma, B. Strnadel, Mechanical and microstructure development of Portland cement modified with micro-encapsulated phase change materials. *Constr. Build. Mater.* **304**, 124652 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124652>