

Wpływ nanocząstek TiO_2 na właściwości samozagęszczającego się betonu

Effect of TiO_2 nanoparticles on the properties of self compacting concrete

Słowa kluczowe: BSZ, nanocząstki TiO_2 , wytrzymałość na ściskanie, struktura porowatości

Keywords: SCC, TiO_2 nanoparticles, compressive strength, structure of porosity

1. Wprowadzenie

Beton samozagęszczający się (BSZ) stanowi jedną z najważniejszych nowych technologii w ostatnich latach. BSZ można zdefiniować jako kompozyt, którego mieszanka wypełnia deskowanie wraz z jego największymi przestrzeniami, przechodząc pomiędzy zbrojeniem i ulega zagęszczeniu pod wpływem własnej masy, bez konieczności wibracji, przy czym nie wykazuje segregacji. Takie zachowanie wykazuje mieszanka zwykłych betonów w czasie wibracji, chociaż w przypadku BSZ stosuje się te same składniki, jednak większą zawartość drobnego kruszywa oraz bardzo skuteczne superplastyfikatory. Ponadto w celu zwiększenia lepkości zaczynu można także dodawać domieszki powodujące taki efekt. Są to zwykle polimery składające się z cząstek o długich łańcuchach. Te zmiany w projektowaniu mieszanki betonowej mogą mieć wpływ na mechaniczne właściwości materiału, z tego względu trzeba upewnić się, że wszystkie podstawowe założenia i wyniki pomiarów mieszanek modelowych z betonu zwykłego są także ważne w przypadku konstrukcji z BSZ.

Znaczna liczba opublikowanych dotychczas prac pokazuje, że niektóre BSZ osiągają większą wytrzymałość na ściskanie niż zwykłe betony (1-3). Niemal we wszystkich pracach stosowano BSZ, które zawierały dodatki aktywne w celu sprostania dużemu zapotrzebowaniu na kruszywo drobne w tych betonach, co zwiększa ich właściwości mechaniczne w porównaniu z betonem zwykłym. Na przykład Köning i in. (1) oraz Hauke (2) stwierdzili zwiększenie wytrzymałości BSZ zawierających różną ilość popiołu lotnego. Według Favy i in. (3) w BSZ z dodatkiem granulowanego żużla wielkopiecowego ten wzrost także występuje. Z drugiej strony w przypadku stosowania wypełniacza wapiennego Fava i in. (3) oraz Daoud i in. (4) stwierdzili mniejszą wytrzymałość na rozciąganie BSZ niż betonów zwykłych. Bolsilijkov (5) znalazł podobne właściwości tych dwóch rodzajów betonów. Natomiast moduł sprężystości wzrasta z czasem dojrzewania z podobną szybkością jak betonów zwykłych wibrowanych (1), jednak wydaje się, że BSZ mają większą odkształcalność (6-9). Te małe różnice sprężystości tych dwóch rodzajów kompozytów można przypisać więk-

1. Introduction

Self-compacting concrete (SCC) is one of the most significant advances in concrete technology in recent years. SCC may be defined as a concrete with the capacity to flow inside the formwork, to pass around the reinforcements and through the narrow sections, consolidating simply under its own weight without needing additional vibration and without showing segregation or bleeding. This behavior is achieved in normally vibrated concretes (NVC). In SCC the same components are used, however, with a higher content of fines and adding very powerful superplasticizers. In addition, to increase the viscosity of the paste, viscosity-modifying admixtures can also be used. These are usually comprised of polymers made up of long-chain molecules. This modification in the mix design may have an influence on the mechanical properties of materials; therefore it is important to ensure that all of the basic assumptions and test results for design models of normal concrete construction are also valid for SCC construction.

Most articles which are published until now show that certain, SCC tend to reach compressive strength slightly higher than that of normal concrete (1-3). Nearly all research has used SCC which includes active additions to satisfy the great demand for fines needed for this type of concrete, thereby improving their mechanical properties in comparison with normal concrete. For instance, Köning et al. (1) and Hauke (2) registered strength increase in SCCs made with different amount of fly ash. According to Fava et al. (3), in SCCs with granulated blastfurnace slag, this increase is also evident. On the other hand, when limestone filler is used, Fava et al. (3) and Daoud et al. (4) achieved a tensile strength in SCC lower than that of normal concrete. Bolsilijkov (5) has illustrated the behavior of both types of concrete to be similar. As for the modulus of elasticity, it is generally seen that this rises with age at a similar rate to that of NVCs (1), though it seems that SCCs are a little more deformable (6-9). These small differences in stiffness between the two types of concrete can be attributed to the SCCs' high paste content; although according to Su et al. (10) increasing the fine aggregate/total aggregate ratio does not

szej zawartości zaczynu w BSZ, aczkolwiek według Su i in. (10) wzrost stosunku drobne kruszywo/ogólna zawartość kruszywa nie ma większego wpływu na moduł sprężystości BSZ. Trzeba jednak zaznaczyć, że większość wyników dostępnych w literaturze odnosi się przeważnie do BSZ o dużej wytrzymałości, w których zastosowano dużą zawartość cementu (większą od 400 kg/m³) i aktywne dodatki mineralne popiół lotny lub żużel wielkopieczowy. Natomiast jest mało publikacji podających wyniki dotyczące BSZ o małej lub średniej wytrzymałości.

Natomiast wpływ zawartości drobnego kruszywa zaznacza się między innymi większym skurczem (8, 11-15), powodującym zwiększenie mikrospękań w strefie przejściowej zaczynu z kruszywem, co zmniejsza wytrzymałość betonu. Ponadto zwiększenie objętości kruszywa drobnego powoduje wzrost powierzchni kruszywa i udziału strefy przejściowej, która stanowi najslabszy obszar w betonie. Autor nie znalazł także wielu prac dotyczących dodatku nanocząstek do BSZ w celu poprawy ich właściwości fizycznych. Jest tylko szereg doniesień o dodatku nanocząstek do zwykłych betonów, z których większość dotyczy nanocząstek SiO₂ (16-22). Ponadto, niektóre prace dotyczą stosowania nano-Al₂O₃ (23, 24), nano-Fe₂O₃ (25) oraz nanocząstek tlenków cynku i żelaza (26). Wcześniej przeprowadzono szereg prac dotyczących kompozytów cementowych z dodatkiem różnych nanocząstek w celu zbadania ich wpływu na właściwości mechaniczne tych kompozytów (27-34). Pośród stosowanych nanocząstek także dodatek TiO₂ był rozważany w szeregu pracach (35-37), jednak potrzeba szerszych badań w celu uzyskania pełniejszego obrazu ich wpływu na kompozyty cementowe.

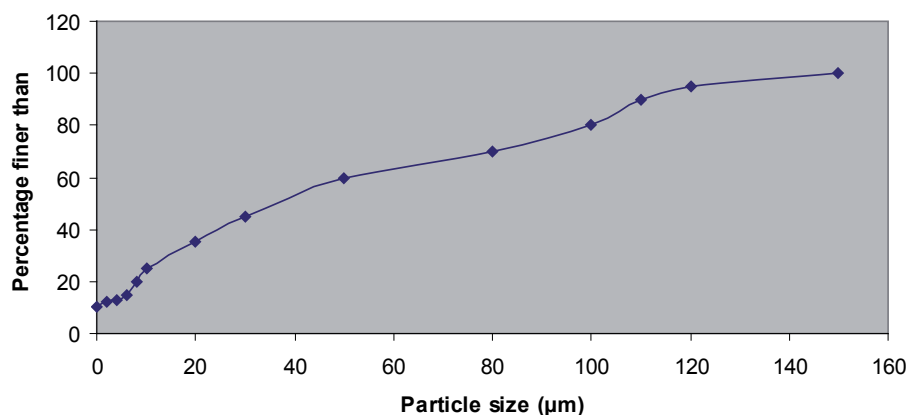
Dodatek nanocząstek TiO₂ obejmuje także te prace, w których badano normalne betony. Wytrzymałość zmęczeniową na zginanie betonu z dodatkiem nanocząstek TiO₂ w przypadku nawierzchni drogowych badali Li i in. (35). Wykazali oni, że zmęczeniowa wytrzymałość na zginanie betonów zawierających nanocząstki TiO₂ wzrosła znacznie, a ich odporność zmęczeniowa na zmienne naprężenia także uległa zwiększeniu. Dodatkowo, teoretyczna odporność zmęczeniowa betonów zawierających nanocząstki TiO₂ wzrosła w różnym stopniu. Ze wzrostem poziomu naprężeń teoretyczny zakres poziomu zmęczenia zwiększył się także (35).

have a significant effect on the SCCs' modulus of elasticity. In any case, it should be pointed out that most of the results available in the bibliography usually refer to highly strength SCCs, where high cement contents (higher than 400 kg/m³) are used that are usually accompanied by active additions, such as fly ash or blastfurnace slag. However, there are few studies that give results of low to medium compressive strength SCCs.

As for the influence of the fines content, the bigger this is the greater the shrinkage becomes (8, 11-15), giving rise to the appearance of a greater number of micro-cracks in the aggregate paste interface which also reduce the compressive strength. Moreover, by increasing the volume of fines, the specific surface area of the aggregates increases, with the aggregate-paste transition zone is being precisely the weakest element of concrete.

As authors' knowledge, there are few works on incorporating nanoparticles into SCCs to achieve improved physical properties. Only, there are several reports on incorporation of nanoparticles in normal concretes which most of them have focused on using SiO₂ nanoparticles (16-22). In addition, some of the works have been conducted on utilizing nano-Al₂O₃, nano-Fe₂O₃ (25) and zinc-iron oxide nanoparticles (26). Previously, a series of works (27-34) has been conducted on cementitious composites by adding different nanoparticles evaluating the mechanical properties of the composites (23, 24). Among the utilized nanoparticles, although adding TiO₂ nanoparticles into cement paste is considered in several works (35-37), more detailed evaluations in order to introduce their characteristics and effects on cementitious materials are required.

Incorporating of TiO₂ nanoparticles has been addressed in some of the works considering the properties of normal concretes. The flexural fatigue performance of concrete containing TiO₂ nanoparticles for pavement has experimentally been studied by Li et al. (35). They showed that the flexural fatigue performance of concretes containing TiO₂ nanoparticles is improved significantly and the sensitivity of their fatigue lives to the change of stress is also increased. In addition, the theoretic fatigue lives of concretes containing TiO₂ nanoparticles are enhanced in different extent. With increasing stress level, the enhanced extent of theoretic fatigue



Rys. 1. Krzywa rozkładu ziarnowego cementu portlandzkiego

Fig. 1. Particles distribution curve of ordinary Portland cement

Odporność na ścieranie betonu zawierającego nanocząstki TiO_2 przeznaczanego na nawierzchnie drogowe była badana (36), wykazując znaczny jej wzrost. Zakres zwiększenia tej odporności betonu zmniejszał się ze wzrostem zawartości nanocząstek TiO_2 (36).

Badano także szybkość hydratacji alitu, zawierającego tytan (37). Krzemian trójwapniowy dotowany TiO_2 otrzymano przez powtarzające się prażenie węgla wapnia i kwarcu w stosunku stechiometrycznym 3:1, z różnym dodatkiem tlenku tytanu w zakresie od 0,5% do 6% masowych. Badania wykazały, że dodatek TiO_2 do 2% zwiększa szybkość hydratacji C_3S (37).

Celem pracy było zbadanie wpływu dodatku nanocząstek TiO_2 na wytrzymałość na ścislenie i strukturę porów BSZ. Przygotowano szereg próbek z różną zawartością superplastyfikatora polikarboksyłanowego (PC) i oznaczano ich właściwości fizyczne, przy czym część cementu w betonie zastępowano nanocząstkami TiO_2 .

2. Materiały i metody

Stosowano cement portlandzki zgodny z normą ASTM C150 (38). Jego skład chemiczny podano w tablicy 1. Krzywą rozkładu ziarnowego tego cementu pokazano na rysunku 1. Nanocząstki TiO_2 , z których średnia cząstka miała wymiar 15 nm, a powierzchnia właściwa wynosiła $155 \text{ m}^2/\text{g}$, były produkcji Suzhou Fuer Import & Export Trade Co. Właściwości nanocząstek TiO_2 podano w tablicy 2. Cząstki TiO_2 pod mikroskopem elektronowym pokazano na rysunku 2, a dyfraktogram na rysunku 3. Stosowano łamane kruszywo wapienne frakcji 4/12 oraz dwa rodzaje piasku 2/4 jako drobne kruszywo i 0/2 jako bardzo drobny piasek, ten ostatni z dużą zawartością ziarn mniejszych od 0,063 mm, która wynosiła 19,2%. Rolą tego drobnego piasku było zwiększenie lepkości mieszanki betonowej.

Polikarboksyłan z domieszką zmniejszającą napowietrzenie betonu – Glenium C303 był dodawany do betonu. W tablicy 3 podano niektóre właściwości tej domieszki polikarboksyłanowej. W laboratorium przygotowano dwie serie domieszek. Seria CO-BSZ zawierała cement, drobne i bardzo drobne kruszywo wapienne, w którym było 19,2% ultra-drobnego ziaren oraz dodatek, kolejno 0%; 0,3%; 0,5%; 0,7% i 1% masowy domieszki polikarboksyłanowej. Serię uzyskano wprowadzając różny dodatek nanocząstek TiO_2 , o średnim ziarnie wynoszącym 15 nm. Mieszanki wytwa-

Tablica 2 / Table 2

WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSTEK TiO_2

THE PROPERTIES OF NANOPARTICLES OF TiO_2

Średnica Diameter, nm	Powierzchnia właściwa Surface area, m^2/g	Gęstość pozorna Apparent density, g/cm^3	Zawartość TiO_2 TiO_2 content, %
15 ± 3	155 ± 12	< 0.13	>99.9

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU PORTLANDZKIEGO, % MAS.

CHEMICAL COMPOSITION OF PORTLAND CEMENT, MASS %

Tlenek Oxide	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Straty prażenia Loss of ignition
Zawartość Content	21.89	5.3	3.34	53.27	6.45	3.67	0.18	0.98	3.21

number is increased (35). The abrasion resistance of concrete containing TiO_2 nanoparticles for pavement has been experimentally studied (36). The abrasion resistance of concretes containing TiO_2 nanoparticles is significantly improved. The enhanced extent of the abrasion resistance of concrete is decreased by increasing the content of TiO_2 nanoparticles (36).

The hydration kinetics of titania-bearing tricalcium silicate phase has been studied (37). Nano- TiO_2 -doped tricalcium silicate (C_3S) was obtained by repeated firing of calcium carbonate and quartz in the stoichiometric ratio of 3:1 in the presence of varying amounts of titanium dioxide from 0.5 to 6% of mass. The study revealed that the presence of up to 2% TiO_2 has an inhibiting effect on the rate of hydration of C_3S (37).

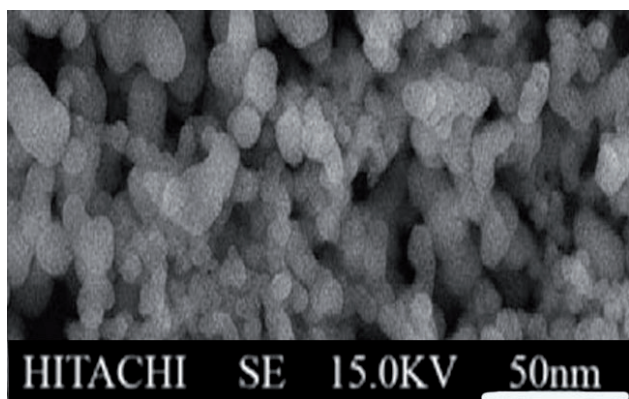
The aim of this study is incorporating TiO_2 nanoparticles into SCC to study compressive strength and pore structure of this concrete. Several specimens with different amount of polycarboxylate superplasticizer (PC) have been prepared and their physical and mechanical properties have been considered when, instead of cement, TiO_2 nanoparticles were partially added to the concrete.

2. Materials and methods

Ordinary Portland Cement (OPC) conforming to ASTM C150 (38) was used as received. The chemical properties of this cement are shown in Table 1. The curve of particle size distribution of OPC has been presented on Fig. 1. TiO_2 nanoparticles with average particle size of 15 nm and specific surface area equal $155 \text{ m}^2/\text{g}$ produced by Suzhou Fuer Import & Export Trade Co., Ltd was used as received. The properties of TiO_2 nanoparticles are shown in Table 2. Scanning electron micrographs (SEM) and powder X-ray pattern of TiO_2 nanoparticles are shown in Figs. 2 and 3.

Crushed limestone aggregates were used to produce self-compacting concretes, with gravel 4/12 and two types of sand: one coarse 2/4, for fine aggregates and the other fine 0/2, with a very high fines content (particle size < 0.063 mm) of 19.2%. The main function of this fines was to provide a greater volume of fine materials to improve the stability of the concrete mix.

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



Rys. 2. Mikrofotografia nanocząstek TiO₂ pod skaningowym mikroskopem elektronowym

Fig. 2. SEM micrograph of TiO₂ nanoparticles

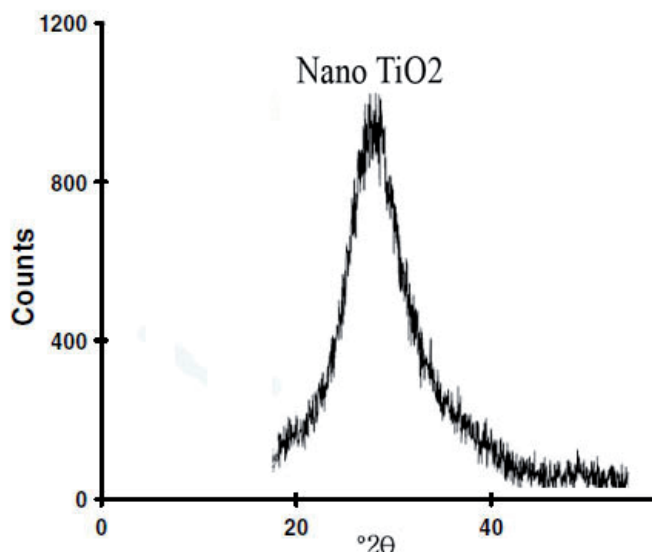
rzano zastępując cement nanocząstkami TiO₂ w ilości od 1 do 5% masowych oraz dodając 1% masowy domieszki. Stosunek wody do spoiwa wynosił 0,40 we wszystkich mieszankach (39). Udział spoiwa wynosił we wszystkich mieszankach 450 kg/m³. Skład mieszanek podano w tablicy 4. Sporządzanie mieszanek B SZ rozpoczynało się od mieszania piasku ze spoiwem przez jedna minutę, a następnie dodawano 75% wody zarobowej do mieszalnika. Następnie dodawano grube kruszywo, superplastyfikator rozpuszczano wstępnie w pozostałej części wody i dodawano w trakcie końcowego mieszania. Całkowity czas mieszania wynosił 5 minut.

Przygotowane próbki poddano różnym badaniom:

- Wytrzymałość na ściskanie:** wytrzymałość oznaczano na kostkach o wymiarach 100 mm. Formy przechowywano pod przykryciem z polietylenu w wilgotnym środowisku przez 24 h. Następnie próbki wyjmowano z form i umieszczano w wodzie w temperaturze 20°C aż do okresu, po którym oznaczano wytrzymałość. Badano ją po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania próbek. Wytrzymałość badano zgodnie z normą ASTM C39 (40), za pomocą maszyny wytrzymałościowej. Badano trzy próbki i wytrzymałość stanowiła średnią.
- Porowatość:** badano za pomocą porozymetru rtęciowego. W celu przygotowania materiału do badań próbki betonu przechowywane przez 28 dni w wodzie kruszono na mniejsze kawałki i wybierano fragmenty zaczynu ze środka kostki. Próbki zanurzano w acetonie w celu zatrzymania hydratacji i suszono w 110°C do stałej masy. Pomiar porozymetrem rtęciowym opierają się na założeniu, że rtęć jako ciecz niezwilżająca (kąt utworzony z fazą stałą jest większy od 90°) będzie wnikać do porów w materiale tylko pod ciśnieniem (41, 42). Wymiary porów można oznaczyć ilościowo z zależności pomiędzy wtłoczoną rtęcią i przyłożonym ciśnieniem (42). Zależność ta jest ujęta przez Washburna w formie wzoru (41, 42):

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

gdzie: D wymiar poru w nm, γ napięcie powierzchniowe, dyn/cm, θ kąt zwilżania fazy stałej przez rtęć, P zastosowane ciśnienie, MPa.



Rys. 3. Dyfraktogram rentgenowski nanocząstek TiO₂

Fig. 3. X-Ray pattern of TiO₂ nanoparticles

boxylate admixture used in this study. Totally, two series of mixtures were prepared in the laboratory trials. C0-SCC series mixtures were prepared from cement, fine and ultra-fine crushed limestone aggregates with 19.2% by weight of ultra-fine ones and 0%, 0.3%, 0.5%, 0.7% and 1.0% by mass of polycarboxylate admixture. N-SCC series were prepared with different contents of TiO₂ nanoparticles with average particle size of 15 nm. The mixtures were prepared with the cement replacement by TiO₂ nanoparticles from 1 to 5 mass percent and 1 mass percent polycarboxylate admixture. The water to binder ratio for all mixtures was set at 0.40 (39). The binder content in all mixtures was 450 g/m³. The composition of the mixtures is presented in Table 4.

The mixing sequence for SCCs started with homogenizing of sand and cementitious materials for one minute in the mixer and then approximately 75% of the mixing water were added. The coarse

Tablica 3 / Table 3

FIZYCZNE I CHEMICZNE WŁAŚCIWOŚCI DOMIESZKI POLIKARBOKSYLANOWEJ

PHYSICAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF THE POLYCARBOXYLATE ADMIXTURE

Wygląd Appearance	Ciecz żółto-brązowa Yellow-brown liquid
% pozostałości stałych % solid residue	Okolo 36 Approximately 36
pH pH	5,2-5,3 5.2-5.3
Gęstość Specific gravity, kg/l	Okolo 1,06 Approximately 1.06
Lepkość palstyczna, Pa·s Plastic Viscosity, Pa·s	79.30
% C	52.25
ppm Na ⁺	9150
ppm K ⁺	158

Tablica 4 / Table 4

SKŁAD BETONU*

COMPOSITION OF CONCRETE*

Oznaczenie próbki Sample designation	Udział nanocząstek TiO ₂ TiO ₂ nanoparticles		Zawartość PC, % wody zarobowej PC content % of water	Kruszywo / Aggregate		Cement kg/m ³
	%	kg/m ³		Drobne/ Fine kg/m ³	Grube / Coarse kg/m ³	
C0-SCC0	0	0	0	456	1092	450
C0-SCC0.3	0	0	0.3	456	1092	450
C0-SCC0.5	0	0	0.5	456	1092	450
C0-SCC0.7	0	0	0.7	456	1092	450
C0-SCC1	0	0	1.0	456	1092	450
N1-SCC1	1	4.5	1.0	456	1092	445.5
N2-SCC1	2	9.0	1.0	456	1092	441.0
N3-SCC1	3	13.5	1.0	456	1092	437.5
N4-SCC1	4	18.0	1.0	456	1092	432.0
N5-SCC1	5	22.5	1.0	456	1092	427.5

*Remark: constant water to binder [cement + nano-TiO₂] ratio equal 0.40

Pomiary wykonano aparatem Auto Pore III. Gęstość rtęci wynosi 13,5335 g/ml. Napięcie powierzchniowe rtęci przyjęto 485 dyn/cm, a kąt zwilżania 130°C. Maksymalne ciśnienie zastosowane w pomiarach wynosiło 200 MPa, co oznacza że najmniejsza średnica porów, która może być mierzona wynosi 6 nm (przy założeniu, że wszystkie pory mają kształt walców).

- c) *Kalorymetria*: badania wykonano za pomocą izotermicznego kalorymetru stosując program IBM AWCAL-4, w temperaturze 22°C w okresie 70 godzin. Piętnaście gramów cementu mieszano z wodą i nasyconą wodą wapienną i domieszką przed umieszczeniem w pojemniku kalorymetru.
- d) *Analiza termograwimetryczna*: stosowano aparat firmy Netzsch model STA 409 wyposażony w układ gromadzący dane 414/1. Próbki, które były przechowywane 28 dni ogrzewano od 110°C do 650°C z szybkością wzrostu temperatury 4°/min, w atmosferze N₂.
- e) *Mikroskopia elektronowa*: badania wykonywano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego firmy Hitachi. Zastosowano obrazy wstecznie rozproszonych elektronów i wtórnych elektronów do badania specjalnie przygotowanych próbek.
- f) *Rengenografia*: stosowano aparat Philipsa PW-1730, a rentgenogramy obejmowały zakres od 4° do 70°.

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Wytrzymałość na ściskanie próbek serii C0-BSZ

Wytrzymałość na ściskanie próbek próbek serii C0-BSZ po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania pokazano w tablicy 5. Wytrzymałość ta maleje ze wzrostem dodatku domieszki, szczególnie w początko-

agregate was introduced and then the superplasticizer was pre-dissolved in the remaining water and was added at the end of the mixing sequence. The total mixing time including homogenizing was 5 minutes.

Several types of tests were carried out on the prepared specimens:

- a) *Compressive strength*: Cubic specimens with 100 mm edge length were made for compressive tests. The moulds were covered with polyethylene sheets and moistened for 24 h. Then the specimens were demoulded and cured in water at a temperature of 20°C in the room condition prior to test days. The compressive strength tests of the samples were determined at 2, 7 and 28 days of curing. Compressive tests were carried out according to the ASTM C 39 (40). After the specified curing period was over, the concrete cubes were subjected to compressive test by using universal testing machine. The tests were carried out on three samples and average compressive strength values were obtained.
- b) *Mercury intrusion porosimetry*: In this study, the pore structure of concrete is evaluated by using MIP. To prepare the samples for MIP measurement, the concrete specimens after 28 days of curing were first broken into smaller pieces, and then the cement paste fragments selected from the center of prisms were used to measure pore structure. The samples were immersed in acetone to stop hydration as fast as possible. Before mercury intrusion test, the samples were dried in an oven at about 110°C until constant mass to remove moisture in the pores. MIP is based on the assumption that the non-wetting liquid mercury (the contact angle between mercury and solid is greater than 90°) will only intrude in the pores of porous material under pressure (41, 42). Each pore size is quantitatively determined from the relationship between the volume of intruded mercury and the applied pressure (42). The relationship between the

wym okresie twardnienia. Zmniejszenie wytrzymałości może być spowodowane różnymi czynnikami. Na przykład Roncero i Gettu (43) podkreślają powstawanie dużych kryształów CH w przypadku domieszki polikarboksyłanowej. Te duże kryształy osłabiają strefę przejściową zaczynu z kruszywem tym samym zmniejszając wytrzymałość na ściskanie betonu spowodowane osłabieniem wiązania kruszywa z zaczynem.

W początkowym okresie hydratacji wytrzymałość jest pod wpływem dwóch przeciwstawnych czynników: po pierwsze drobne cząstki wapienia zwiększają szybkość hydratacji niektórych faz klinkierowych, gdyż te drobne cząstki odgrywają rolę zarodków dla powstania fazy C-S-H (5, 44). Z drugiej strony domieszka opóźnia hydratację cementu (45, 46).

Po 28 dniach hydratacji rola tych czynników zanika, na co wskazuje niewielkie zmniejszenie wytrzymałości na ściskanie BSZ ze wzrostem PC. Jest to spowodowane dłuższym rozwojem hydratacji cementu w przypadku BSZ z większą zawartością PC (47). Ponadto, aczkolwiek PC opóźnia początkowe reakcje hydratacji, to według Puertas i in. (47) reakcje te ulegają przyspieszeniu w późniejszym okresie.

Wyniki pokazane w tabelicy 6 wykazują, że ze wzrostem zawartości PC sumaryczna objętość porów w betonie ulega zmniejszeniu i średnia średnica porów przesuwają się w kierunku mniejszych porów i zbliżają do zakresu porów o małej szkodliwości co potwierdza, że dodatek PC poprawia strukturę porów w betonie. W tabelicy 7 pokazano porowatości średnie, średnice i mediany porów różnych betonów. Zmiany tych parametrów porowatości są analogiczne do sumarycznej objętości porów.

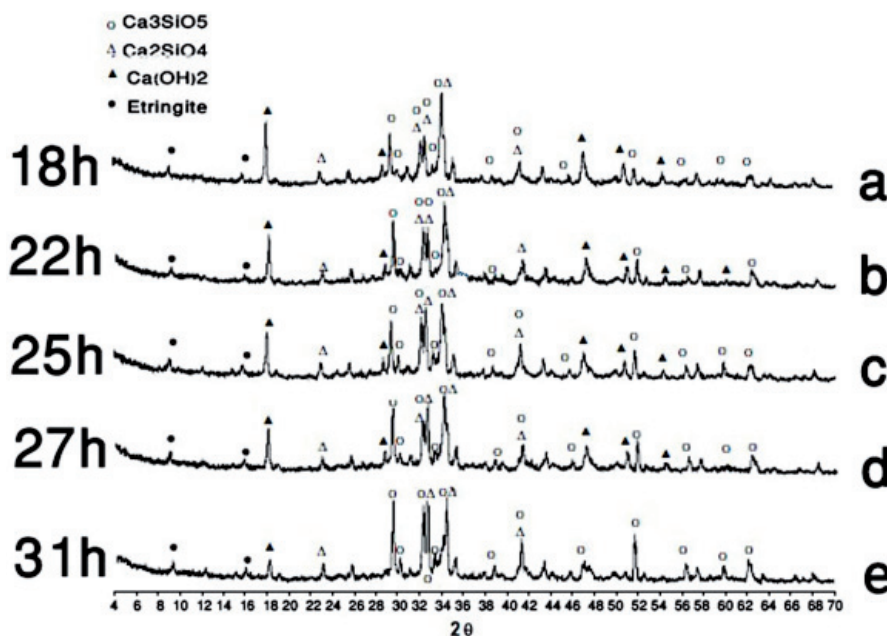
Rozkład wielkości porów w betonach podano w tabelicy 8. Widać, że przy wzrastającym dodatku PC zmniejsza się zawartość porów co jest równoznaczne ze zwiększeniem gęstości betonu, a struktura porowatości ulega poprawie. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych próbek C0-BSZ zebrano w tabelicy 9. Na wszystkich krzywych

Tablica 5 / Table 5

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK C0-BSZ

COMPRESSIVE STRENGTH OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Zawartość PC PC content %	Wytrzymałość Compressive strength, MPa		
		2 days	7 days	28 days
C0-SCC0	0	16.9	25.4	34.8
C0-SCC0.3	0.3	15.7	24.3	34.0
C0-SCC0.5	0.5	15.1	23.2	33.1
C0-SCC0.7	0.7	14.5	22.0	32.5
C0-SCC1	1.0	14.0	20.6	31.6



Rys. 4. Dyfraktogramy rentgenowskie różnych próbek C0-BSZ: a) C0-BSZ0, b) C0-BSZ0,3; c) C0-BSZ0,5; d) C0-BSZ0,7; e) C0-BSZ1

Fig. 4. X-Ray patterns of different C0-SCC specimens: a) C0-SCC0, b) C0-SCC0.3, c) C0-SCC0.5, d) C0-SCC0.7 and e) C0-SCC1

pore diameter and applied pressure is generally described by Washburn equation as follows (41, 42):

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

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

The test apparatus used for pore structure measurement is Auto Pore III mercury porosimeter. Mercury density is 13.5335 g/ml. The surface tension of mercury is taken as 485 dynes/cm, and the contact angle selected is 130°. The maximum measuring pressure applied is 200 MPa, which means that the smallest pore diameter that can be measured reaches about 6 nm (on the assumption that all pores have cylindrical shape).

Tablica 6 / Table 6

SUMARYCZNA OBJĘTOŚĆ PORÓW I NAJBARDZIEJ PRAWDOPODOBNA ŚREDNICA PORA W PRÓBKACH C0-BSZ

TOTAL SPECIFIC PORE VOLUMES AND MOST PROBABLE PORE DIAMETERS OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Objętość porów Total specific pore volume ml/g	Najbardziej prawdopodobna średnica poru Most probable pore diameter nm
C0-SCC0	0.0381	32
C0-SCC0.3	0.0346	24
C0-SCC0.5	0.0332	20
C0-SCC0.7	0.0320	18
C0-SCC1	0.0304	14

kalorymetrycznych można wyróżnić dwa maksima; pik odpowiadający wzrostowi i szybkości reakcji lub okresowi poindukcyjnemu, związany ze strącaniem żeluz C-S-H i CH oraz drugi słabszy pik związany z przemianą ettringitu (Aft) w monosiaraczan (AFm) związany z rozpuszczaniem i reakcją z $Al(OH)_4^-$ (48). Dane liczbowe odpowiadające tym dwóm pikom (szybkość i ilość wydzielonego ciepła i czas wystąpienia) podano w tabelicy 9. Okres czasu, w którym mierzono całkowitą ilość ciepła rozciągał się do momentu, aż szybkość jego wydzielania była mniejsza od 1% maksimum drugiego pikou.

Szybkość wydzielania ciepła podana w tabelicy 9 pokazuje, że wzrost dodatku PC do zaczynu opóźnia wystąpienie pików, lecz zwiększa ilość wydzielonego ciepła. Jest to związane z opóźnieniem początkowej hydratacji cementu przez rosnącą zawartość PC. Opóźnienie jest znacznie mniej zaznaczone w przypadku drugiego pikou. Całkowita ilość ciepła wydzielona w tych samych warunkach (w czasie, gdy szybkość wydzielania ciepła jest mniejsza od 1% maksimum ilości ciepła wydzielonego jest mniejsza od 1% maksimum pierwszego pikou) zmniejsza się z większą zawartością PC w mieszaneczce.

W tabelicy 10 podano wyniki analizy termograficznej próbek C0-BSZ w zakresie temperaturowym od 110° do 650°C, w którym zachodzi dehydratacja hydratów. Wyniki pokazują, że po 28 dniach dojrzewania ubytek masy próbek wzrasta ze zmniejszeniem zawartości PC w betoniec.

Na rysunku 4 zamieszczono dyfraktogramy rentgenowskie próbek serii C0-BSZ po różnych czasach dojrzewania. Na tych rentgenogramach refleksy portlandytu mają mniejszą intensywność, co potwierdza ujemny wpływ PC na początkową hydratację cementu.

W końcu na rysunku 5 pokazano mikrostrukturę próbek C0-BSZ bez i z dodatkiem PC, pod elektronowym mikroskopem skaningowym. Nie ma znacznych różnic tak w formie, jak i w teksturze różnych produktów reakcji w zaczynach bez i z domieszkami. W mikrostrukturze zaczynu dojrzewającego 2 i 7 dni występują ziarna cementu, które nie przereagowały oraz stosunkowo porowa-

Tablica 7 / Table 7

POROWATOŚĆ, ŚREDNIA ŚREDNICA I MEDIANA PRÓBEK C0-BSZ

PROSITIES, AVERAGE DIAMETERS AND MEDIAN DIAMETERS OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Porowatość, % Prosity, %	Średnica średnia, nm Average diameter, nm	Mediana, nm Median diameter, nm
C0-SCC0	8.99	27.53	41.4
C0-SCC0.3	8.11	20.9	30.3
C0-SCC0.5	7.70	16.8	28.7
C0-SCC0.7	7.46	12.1	25.4
C0-SCC1	7.17	10.2	22.2

- c) *Calorimetry*: The test was run out on a Wexham Developments JAF model isothermal calorimeter, using IBM program AWCAL-4, at 22°C for a maximum of 70 hours. Fifteen grams of cement was mixed with water and saturated limewater and admixture before introducing it into the calorimeter cell.
- d) *Thermogravimetric analysis (TGD)*: A Netzsch model STA 409 simultaneous thermal analyzer equipped with a Data Acquisition System 414/1 programmer was used for the tests. Specimens which were cured for 28 days were heated from 110°C to 650°C, at a heating rate of 4 °/min in an inert N₂ atmosphere.
- e) *Scanning electron microscopy (SEM)*: SEM investigations were conducted on a Hitachi apparatus. Backscattered electron (BSE) and secondary electron (SE) imaging was used to study the samples, which were prepared under conditions that ensured their subsequent viability for analytical purposes.
- f) *X-ray diffraction (XRD)*: A Philips PW-1730 unit was used for XRD analysis which was taken from 4° to 70°.

3. Results and discussion

3.1. Strength measurements of C0-SCC specimens

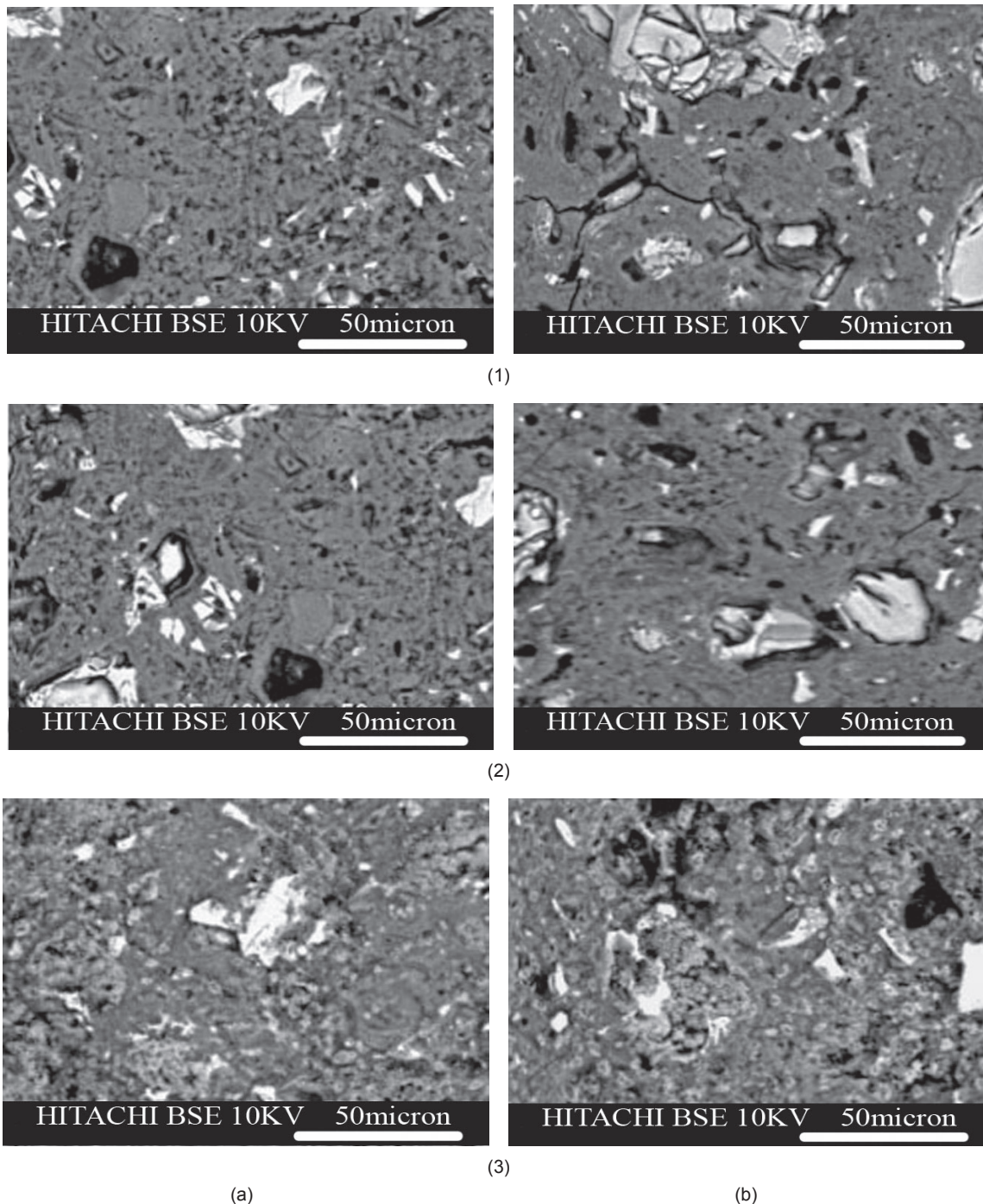
The compressive strength results of C0-SCC specimens after 2, 7 and 28 days of curing which are decreasing with increasing PC amount especially at early age of hardening are presented in Table 5. This strength decrease may be due to various factors. For example, Roncero and Gettu (43) have pointed out the formation

Tablica 8 / Table 8

ROZKŁAD WYMIARÓW PORÓW W PRÓBKACH C0-BSZ

PORE SIZE DISTRIBUTION OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbek Sample designation	Udział frakcji ml/g, % Pore size distribution ml/g, %				Sumaryczna objętość porów, ml/g Total specific pore volume, ml/g
	Frakcja wymiarowa, nm Size fractions, nm <20 nm	20~50 nm	50~200 nm	>200 nm	
C0-SCC0	0.0045	0.0127	0.0149	0.0079	0.0381
C0-SCC0.3	0.0044	0.0116	0.0121	0.0064	0.0346
C0-SCC0.5	0.0043	0.0108	0.0114	0.0056	0.0332
C0-SCC0.7	0.0041	0.0101	0.0108	0.0045	0.0320
C0-SCC1	0.0039	0.0090	0.0100	0.0038	0.0304



Rys. 5. Mikrostruktura próbek betonu pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) C0-BSZ0 i b) C0-BSZ1 próbek po 2 dniach (seria 1), po 7 dniach (seria 2) i po 28 dniach (seria 3) dojrzewania

Fig. 5. Microstructure of concrete specimens under SEM: a) C0-SCC0 specimen and b) C0-SCC1 specimen after 2 days (series 1), 7 days (series 2) and 28 days (series 3) of curing.

ta matryca złożona z produktów reakcji. Matryca ta jest bardziej zwięzła i ma mniejszą porowatość w zaczynach z domieszką. Po 28 dniach zaznacza się postęp reakcji i znaczny spadek ilości bezwodnych cząstek cementu.

Otrzymane wyniki pokazują, że w początkowym okresie PC opóźnia hydratację cementu. Jest to bardziej widoczne w przypadku większego dodatku superplastyfikatora. To zjawisko znajduje potwierdzenie w wynikach kalorymetrycznych, które pokazują opóźnienie pierwszego piku, związanego z powstawaniem C-S-H i CH. Te spadek szybkości hydratacji znajduje także odbicie w mniej-

of large CH crystals by using polycarboxylate superplasticizers. These large crystals weaken the aggregate-paste transition zone and hence caused the lower compressive strength of concrete by decreasing the aggregate-paste bond.

During the early days of hydration, the strength is affected by two opposing effects: on one hand, the limestone fines raise the rate of hydration of some clinker phases since the fines act as nucleation sites for the C-S-H formation (5, 44). On the other hand, PC has a delaying effect on cement hydration (45, 46).

Tablica 9 / Table 9

CIEPŁO HYDRATACJI W PRÓBKACH C0-BSZ

HEAT OF HYDRATION OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Całokwite ciepło Total heat kJ/kg	Pierwszy pik First peak		Drugi pik Second peak	
		Czas Time (h)	Szybkość Rate (W/kg)	Czas Time (h)	Szybkość Rate (W/kg)
C0-SCC0	319.8	1.8	0.62	16.1	2.71
C0-SCC0.3	333.5	1.9	0.64	17.2	2.86
C0-SCC0.5	345.3	2.1	0.67	18.6	3.02
C0-SCC0.7	359.5	2.25	0.69	19.5	3.29
C0-SCC1	371.7	2.4	0.71	20.6	3.41

Tablica 11 / Table 11

WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE PRÓBEK N-BSZ

COMPRESSIVE STRENGTH OF N-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Nanocząstki TiO ₂ TiO ₂ nanoparticles %	Wytrzymałość na ściskanie Compressive strength, MPa		
		2 dni 2 days	7 dni 7 days	28 dni 28 days
N1-SCC1	1	14.9	24.1	35.2
N2-SCC1	2	16.2	28.9	38.3
N3-SCC1	3	17.8	32.5	44.5
N4-SCC1	4	18.9	37.6	50.1
N5-SCC1	5	20.3	35.4	48.7

szym ubytku masy w zakresie 110-650°C, w próbkach zaczynu z domieszką po 2 dniach dojrzewania. Ten ubytek masy wiąże się z częściową i całkowitą dehydracją C-S-H i CH.

Nie wydaje się aby domieszki miały główny wpływ na wytrzymałość mechaniczną zaczynu po 2 i 28 dniach hydratacji (tablica 5). Z tego względu wybrano tylko zaczyn cementowy z dodatkiem 1% masowego PC, ze względu na jego dużą urabialność, do badań wpływu częściowego zastępowania cementu nanocząsteczkami TiO₂. Wyniki omówiono w punkcie 3.2.

3.2. Wytrzymałość na ściskanie próbek serii N-BSZ

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie próbek serii N-BSZ po 2, 7 i 28 dniach dojrzewania podano w tablicy 11. Dodatek nanocząstek TiO₂ zastępujących aż do 4% cementu (seria N4-BSZ) powodują wzrost wytrzymałości na ściskanie, jednak próbki zawierające 5% nanocząstek TiO₂ mają mniejszą wytrzymałość niż te z dodatkiem 4%. Natomiast te ostatnie mają znacznie większą wytrzymałość w porównaniu ze wszystkimi próbkami betonu serii C0-BSZ. Mniejsza wytrzymałość na ściskanie próbek zawierających 5% masowych nanocząstek TiO₂ może być prawdopodobnie spowodowana nierównomiernym rozmieszczeniem nanocząstek, co powoduje występowanie słabych stref.

Tablica 10 / Table 10

STRATY PRAŻENIA, % ZACZYNÓW W ZAKRESIE 110-650°C PO 28 DNIACH DOJRZEWANIA PRÓBEK C0-BSZ

WEIGHT LOSS, % OF THE PASTES IN THE RANGE OF 110-650°C AFTER 28 DAYS OF CURING OF C0-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Całkowity ubytek masy Mass loss g/kg %
C0-SCC0	10.4
C0-SCC0.3	10.7
C0-SCC0.5	11.0
C0-SCC0.7	11.2
C0-SCC1	11.4

After 28 days of hardening, the last aforementioned effect disappears and it can clearly be seen that there is the smaller decrease of SCC compressive strength with increasing PC. This is due to a longer development over time of cement hydration processes in the SCCs with higher content of PC (47). Furthermore, although PC retards the initial hydration reactions, according to Puertas et al. (47) these reactions are intensified in later stages.

The results presented in Table 6 show that with increasing PC content, the total specific pore volumes of concretes are decreased, and the most probable pore diameters of concretes shift to smaller pores and fall in the range of few-harm pore, which indicates that the addition of PC refines the pore structure of concretes.

The porosities, average diameters and median diameters of various concretes are presented in Table 7. The regularity of porosity is similar to that of total specific pore volume. The regularity of average diameter and median diameter is similar to that of most probable pore diameter.

The pore size distribution of concretes is shown in Table 8. It is seen that by increasing PC content, the amounts of pores decrease, which shows that the density of concretes is increased and the pore structure is improved.

Table 9 shows the results of calorimetry measurements of C0-SCC specimens. Two peak can be distinguished on all calorimetric

Tablica 12 / Table 12

SUMARYCZNA OBJĘTOŚĆ PORÓW I NAJBARDZIEJ PRAWDOPODOBNA ŚREDNICA PORU W PRÓBKACH N-BSZ

TOTAL SPECIFIC PORE VOLUMES AND MOST PROBABLE PORE DIAMETERS OF N-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Sumaryczna objętość porów Total specific pore volume ml/g	Najbardziej prawdopodobny promień poru Most probable pore diameter nm
N1-SCC1	0.0286	12
N2-SCC1	0.0264	12
N3-SCC1	0.0245	11
N4-SCC1	0.0228	10
N5-SCC1	0.0239	11

Wyniki zebrane w tablicy 12 pokazują, że ze wzrostem nanocząstek TiO₂ aż do 4% masowych całkowita objętość porów w próbkach betonu ulega zmniejszeniu oraz średni promień porów jest przesunięty w stronę mniejszych porów i przypada w zakresie porów o małej szkodliwości, co dowodzi że dodatek PC poprawia strukturę porów w betonie. W tablicy 13 pokazano porowatość, średni promień porów i wartość mediany różnych próbek betonu. Parametry porowatości wykazują analogiczne zmiany, jak całkowita objętość porów. Także zmiany średniego wymiaru porów i ich mediana są podobne do najbardziej prawdopodobnej średnicy porów.

W tablicy 14 zamieszczono rozkład wymiary porów w próbkach betonu. Stwierdzono, że dodatek nanocząstek powoduje zmniejszenie ilości porów, co związane jest ze wzrostem gęstości betonu i poprawą struktury porów.

Efektywność wpływu nanocząstek TiO₂ w poprawie struktury porów w betonach

Tablica 14 / Table 14

ROZKŁAD WYMIAROWY PORÓW W PRÓBKACH N-BSZ

PORE SIZE DISTRIBUTION OF N-SCC SPECIMENS

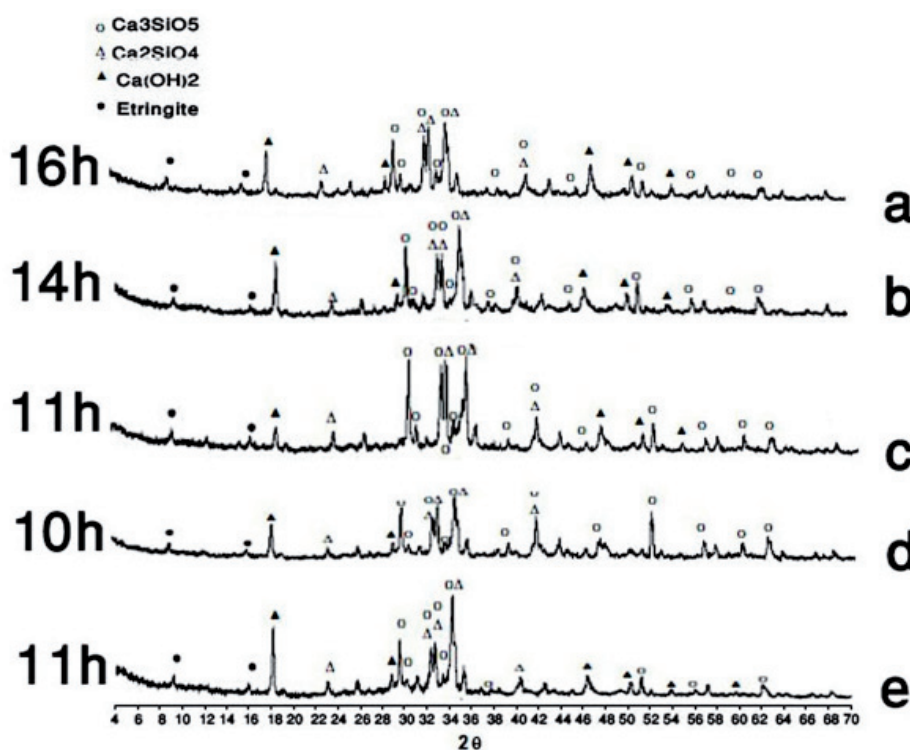
Oznaczenie próbki Sample designation	Fracje porów porów ml/g, % Pore size distribution ml/g, %				Sumaryczna objętość porów Total specific pore volume ml/g
	Pores <20 nm	Pores 20~50 nm	Pores 50~200 nm	Pores >200 nm	
N1-SCC1	0.0038	0.0089	0.0095	0.0030	0.0286
N2-SCC1	0.0036	0.0084	0.0089	0.0026	0.0264
N3-SCC1	0.0032	0.0075	0.0071	0.0020	0.0245
N4-SCC1	0.0029	0.0068	0.0051	0.0014	0.0228
N5-SCC1	0.0030	0.0071	0.0065	0.0018	0.0239

Tablica 13 / Table 13

POROWATOŚĆ, ŚREDNIA ŚREDNICA I MEDIANA PORÓW W PRÓBKACH N-BSZ

PROSITIES, AVERAGE DIAMETERS AND MEDIAN DIAMETERS (OF PORES) OF N-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbki Sample designation	Porowatość Prosity %	Średnica porów Average diameter nm	Mediana Median diameter nm
N1-SCC1	6.95	10.0	21.3
N2-SCC1	6.64	9.6	19.8
N3-SCC1	6.43	8.9	16.5
N4-SCC1	6.22	8.3	12.2
N5-SCC1	6.31	8.6	14.6



Rys. 6. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek serii N-BSZ: a) N1-BSZ1, b) N2-BSZ1, c) N3-BSZ1, d) N4-BSZ1 i e) N5-BSZ1

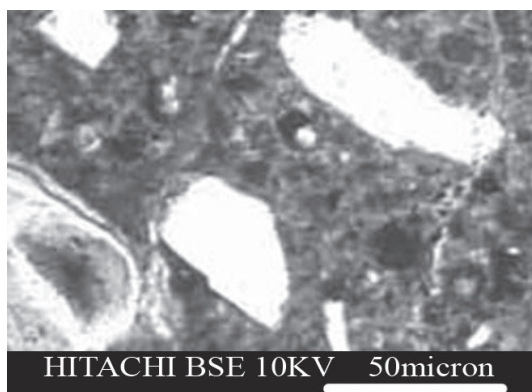
Fig. 6. X-Ray patterns of different N-SCC specimens: a) N1-SCC1, b) N2-SCC1, c) N3-SCC1, d) N4-SCC1 and e) N5-SCC1

Tablica 15 / Table 15

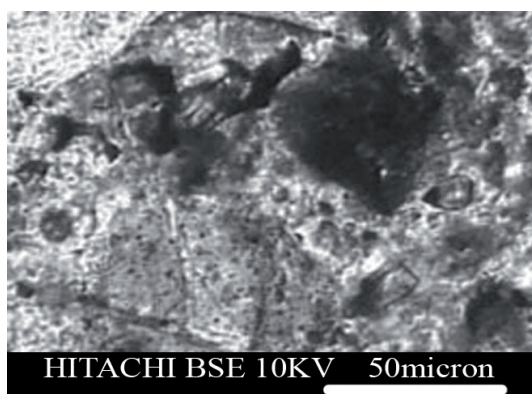
CIEPŁO HYDRATACJI W PRÓBKACH N-BSZ

HEAT OF HYDRATION OF N-SCC SPECIMENS

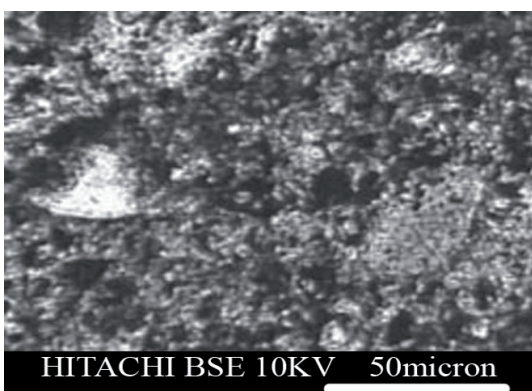
Oznaczenie próbki Sample designation	Całkowite ciepło Total heat kJ/kg	Pierwszy pik / First peak		Drugi pik / Second peak	
		Czas / Time, h	Szybkość / Rate, W/kg	Czas / Time, h	Szybkość / Rate, W/kg
N1-SCC1	324.5	2.2	0.65	17.5	2.84
N2-SCC1	296.5	1.9	0.61	16.3	2.51
N3-SCC1	281.2	1.6	0.58	14.6	2.23
N4-SCC1	259.8	1.2	0.53	12.9	2.01
N5-SCC1	274.6	1.45	0.55	13.8	2.15



(1)



(2)



(3)

Rys. 7. Mikrostruktura próbek betonu serii N4-BSZ1 pod elektronowym mikroskopem skaningowym: po 2 dniach (1), po 7 dniach (2) i po 28 dniach (3) dojrzewania

Fig. 7. Microstructure under SEM: a) N4-SCC1 specimen after 2 days (1), 7 days (2) and 28 days (3) of curing

curves: a peak corresponding to the acceleration or post-induction period, associated with the precipitation of C-S-H gel and CH, and a shoulder related to a second, weaker peak in with a later time, associated with the transformation from the ettringite (AFt) to the calcium monosulphoaluminate (AFm) phase via dissolution and reaction with $Al(OH)_4^-$ (48). The numerical values corresponding to these two signals (heat release rate, peak times and the total released heat) are shown in Table 9. The time period over the total heat was measured until the heat release rate was below 1% of the maximum of the second peak.

The heat release rate values in Table 9 show that increasing the percentage of PC in the pastes retards peak times and raises heat release rate values. This is indicative of a delay in initial cement hydration because of higher content of PC. The retardation is much less marked in the second peak. The total heat released under identical conditions (at times when the heat release rate is less than 1% of the maximum amount of heat released in the first peak) decreases with higher percentages of PC in the mix.

The data presented in Table 10 show the thermogravimetric analysis of C0-SCC specimens measured in the 110-650°C range in which dehydration of the hydrates have occurred. The results show that after 28 days of curing, the mass loss of the samples is increased in the case of decreased of PC content in concretes.

On Fig. 4 the X-ray patterns of C0-SCC specimens after different time of curing is presented. The patterns shows that the peaks of portlandite have lower intensity indicating the negative impact of PC at early age on cement hydration.

Finally, on Fig. 5 the microstructure of C0-SCC specimens without and with PC under SEM is shown. There are no substantial differences in either the form or the texture of the different reaction products in pastes with and without admixtures. The microstructure of the paste cured for 2 and 7 days shows the grains of cement that has not yet reacted, along with a relatively porous matrix of the reaction products. The matrix is more compact and less porous in the paste with admixture. After 28 days, the reaction is observed to progress, with a considerable decrease in the amount of anhydrous cement particles.

The obtained results show that at early age PC retards cement hydration. This effect is more evident at higher doses of super-

rośnie w następującym szeregu: N1-BSZ < N2-BSZ < N3-BSZ < N5-BSZ < N4-BSZ. Ze wzrostem zawartości nanocząstek zwiększa się udział małych porów w próbkach betonów i wzmacnia się poprawa ich struktury. Hipotezę mechanizmu poprawy struktury porowatości betonu zaproponował Li i in. (49).

Ze zwiększeniem zawartości nanocząstek TiO_2 przekraczającej 4% masowe poprawa struktury porów w betonie ulega osłabieniu. Przypuszczalny mechanizm tego zjawiska podał w swojej pracy Ye (50). Generalnie dodatek nanocząstek poprawia strukturę porowatości betonu. Z jednej strony nanocząstki mogą działać jako wypełniacz zwiększając gęstość betonu, co prowadzi do znacznego zmniejszenia porowatości betonu. Badania rentgenograficzne (rysunek 6) pokazują ponadto, że dodatek TiO_2 przyspiesza hydratację cementu.

W tablicy 16 podano wyniki analizy termogravimetrycznej próbek N-BSZ w zakresie 110-650°C, w którym zachodzi dehydratacja zaczynu cementowego. Wyniki pokazują, że po 28 dniach dojrzewania ubytek masy próbek wzrasta z rosnącym dodatkiem nanocząstek TiO_2 do betonu aż do 4% masowych.

Na rysunku 6 pokazano dyfraktogramy rentgenowskie próbek N-BSZ po różnym czasie dojrzewania. Intensywność pików CH przy $2\theta = 18^\circ$ na dyfraktogramie próbek betonowych z mniejszym dodatkiem TiO_2 jest mniejsza, natomiast rośnie wraz z większym dodatkiem (dyfraktogramy c, d, e) niezależnie od dłuższego czasu hydratacji. Równocześnie zmniejszenie intensywności refleksów alitu przebiega w tym samym porządku. Tak więc przyspieszający wpływ TiO_2 jest oczywisty.

W końcu na rysunku 7 pokazano mikrostrukturę próbek serii N-BSZ pod elektronowym mikroskopem skaningowym z 4% dodatkiem nanocząstek TiO_2 . Widać, że mikrostruktura próbek jest bardziej zbita po wszystkich okresach dojrzewania, co świadczy o korzystnym wpływie dodatku nanocząstek TiO_2 i jest w zgodności z pomiarami porowatości.

4. Wnioski

Otrzymane wyniki badań można podsumować następująco:

1. Zwiększony dodatek PC powoduje spadek wytrzymałości. Jest wyrażana opinia, że PC opóźnia hydratację cementu, szczególnie w początkowym okresie.
2. W miarę jak wzrasta zawartość nanocząstek TiO_2 w próbkach betonu aż do 4% masowych, zwiększa się także wytrzymałość na ściskanie próbek BSZ. Jest to spowodowane większą szybkością hydratacji cementu oraz zmniejszeniem porowatości w obecności nanocząstek TiO_2 .
3. Badania termogravimetryczne pokazują, że dodatek nanocząstek TiO_2 zwiększa ubytek masy próbek betonu co także jest dowodem szybszej hydratacji cementu w obecności nanocząstek TiO_2 .

Tablica 16 / Table 16

UBYTEK MASY, % ZACZYNÓW W ZAKRESIE 110-650°C PO 28 DNIACH DOJRZEWANIA PRÓBEK N-BSZ

WEIGHT LOSS (%) OF THE PASTES IN THE RANGE OF 110-650°C AFTER 28 DAYS OF CURING OF N-SCC SPECIMENS

Oznaczenie próbek Sample designation	Całkowity ubytek masy Mass loss %
N1-SCC1	11.2
N2-SCC1	11.0
N3-SCC1	10.8
N4-SCC1	10.7
N5-SCC1	10.5

plasticizer addition. This phenomenon is confirmed by the results of conduction calorimetry, with a retardation of the first peak associated with C-S-H and CH formation. This decrease of the rate of hydration is further corroborated by the smaller mass loss detected in 2 days cured pastes with admixture, when heated at 110–650°C temperature range. This mass loss is related to the partial and total dehydration of C-S-H and CH.

The presence of admixtures does not seem to mainly affect the mechanical strength of the paste after either 2 or 28 days of hydration (Table 5). Therefore, only the cement paste with 1 mass percent of PC addition was selected, because of its high workability, to study cement partial replacement by different amount of TiO_2 nanoparticles. The results are discussed in the Point 3.2.

3.2. Compressive strength of N-SCC specimens

The results of compressive strength measurements of N-SCC specimens after 2, 7 and 28 days of curing are depicted in Table 11. The addition of TiO_2 nanoparticles up to 4% cement replacement (N4-SCC series) results in the compressive strength increase, but the samples with 5.0 percent TiO_2 nanoparticles have lower strength than with 4%. However, the last has much higher compressive strength with respect to the all other C0-SCC samples of concrete. The lower compressive strength of the samples with 5 mass percent of TiO_2 nanoparticles may be probably due to the defects in dispersion of nanoparticles that causes weak zones.

The results presented in Table 12 show that with increasing TiO_2 nanoparticles up to 4 mass%, the total specific pore volume of concretes is decreased, and the average pore diameter of concrete samples is shifted to smaller pores and fall in the range of low-harm pores, which indicates that the addition of PC refines the pore structure of concrete.

In Table 13 the porosities, average pores diameters and median diameters of various concrete samples are shown. The regularity of porosity is similar to that of total specific pore volume. The regularity of average diameter and median diameter is similar to that of most probable pore diameter.

4. Struktura porów samozagęszczającego się betonu zawierającego nanocząstki TiO_2 ulega poprawie i zawartość mezo- i makroporów ulega zmniejszeniu.

Literatura / References

1. G. Köning, K. Holsechemacher, F. Dehn, D. Wei.e, Self-compacting concrete-time development of material properties and bond behaviour. In: K. Ozawa, M. Ouchi editors. Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Published by COMS Engineering Corporation, p. 507-516, Tokyo 2001.
2. B. Hauke, Self-compacting concrete for precast concrete products in Germany". In: K. Ozawa, M. Ouchi editors. Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Published by COMS Engineering Corporation, p. 633-642. Tokyo 2001.
3. C. Fava, L. Bergol, G. Fornasier, F. Giangrasso, C. Rocco, Fracture behaviour of self-compacting concrete. In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 628-636, Reykjavik 2003.
4. A. Daoud, M. Lorrain, C. Laborderie, Anchorage and cracking behaviour of self-compacting concrete. In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 692-702, Reykjavik, 2003.
5. V. B. Bosiljkov, SCC mixes with poorly graded aggregate and high volume of limestone filler. *Cem. Concr. Res.* **33**, 1279-1286 (2003).
6. O. Makishima, H. Tanaka, Y. Itoh, K. Komada, F. Satoh. Evaluation of mechanical properties and durability of super quality concrete. In: K. Ozawa, M. Ouchi editors. Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Published by COMS Engineering Corporation, p. 475-482, Tokyo 2001.
7. Y. Klug, K. Holschemacher, Comparison of the hardened properties of self-compacting and normal vibrated concrete". In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 596-605, Reykjavik 2003.
8. D. Chopin, O. Francy, S. Lebourgeois, P. Rougeau, Creep and shrinkage of heat-cured self-compacting concrete (SCC). In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 672-683, Reykjavik 2003.
9. B. Felekođlu, S. Türkel, B. Baradan, Effect of water/cement ratio on the fresh and hardened properties of self-compacting concrete. *42(4)*, 1795-1802, *Building and Environment* 2007.
10. N. Su, K. Hsu, H. Chai, A simple mix design method for self-compacting concrete. *Cem. Concr. Res.*, **31**, 1799-1807 (2001).
11. G. Hans-Ėrik, P. Pentti, Properties of SCC-especially early age and long term shrinkage and salt frost resistance. In: Å. Skarendahl, Ö. Petersson editors. Proceedings of the 1st international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 211-225, Stockholm 1999.
12. H. W. Song, K. J. Byun, S. H. Kim, D. H. Choi, Early-age creep and shrinkage in self-compacting concrete incorporating GGBFS. In: K. Ozawa, M. Ouchi editors. Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Published by COMS Engineering Corporation, p. 413-422, Tokyo 2001.
13. T. A. Hammer, K. Johansen, Ø. Bjøntegaard, Volume changes as driving forces to self-induced cracking of norwegian SCC. In: K. Ozawa, M.

The pore size distribution of concretes is shown in Table 14. It is observed that by adding nanoparticles, the amounts of its pores decreased, which shows that the density of concretes is increased and the pore structure is improved.

The effectiveness of nano- TiO_2 in improving the pore structure of concretes increases in the order: N1-SCC <N2-SCC <N3-SCC <N5-SCC <N4-SCC. With increasing the nanoparticles content, the reduced extent of pores in concretes is all increased, and the improvement on the pore structure of concretes is strengthening. The hypothesis of the mechanism of improving by TiO_2 nanoparticles the pore structure of concrete is given in the paper of Li et al. (49).

With increasing the content of TiO_2 nanoparticles exceeding 4 mass %, the improvement on the pore structure of concrete is weakened. The probable mechanism of this phenomenon is given in the paper of Ye (50).

On the whole, the addition of nanoparticles improves the pore structure of concrete. On the one hand, nanoparticles can act as a filler to enhance the density of concrete, which leads to the porosity of concrete reduced significantly. From the X-ray examination (Fig. 6) it is also evident that the TiO_2 addition accelerates cement hydration.

The heat release rate presented in Table 15 shows that increased addition of TiO_2 nanoparticles up to 4 mass % in the pastes accelerates the peak appearance, but diminish the heat rate release. It proves that TiO_2 accelerates the initial cement hydration.

In Table 16 the thermogravimetric analysis of N-SCC specimens at the 110-650°C range in which dehydration of cement paste have occurred is presented. The results show that after 28 days of curing, the loss of mass of the specimens is increasing with higher TiO_2 nanoparticles in concretes up to 4 mass %.

Fig. 6 shows the XRD patterns of N-SCC specimens after different time of curing. The height of CH peak at $2\theta = 18^\circ$ on X-ray pattern of the concrete samples with smaller TiO_2 addition is lower, but is increasing with higher addition [patterns c,d,e], independently of longer time of hydration. Simultaneously, the decrease of alite peaks intensity is decreasing in the same order. Thus the accelerating effect of increased TiO_2 is evident.

Finally, on Fig. 7 the microstructure under SEM of N-SCC specimens with 4 mass % of TiO_2 nanoparticles is shown. It is observed that the microstructure of the samples is more compact after all days of curing, which confirms the positive influence of TiO_2 nanoparticles addition and is in good agreement with the porosity measurements.

4. Conclusions

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

1. The increased the PC addition, results in the decreased compressive strength. It has been argued that PC retards cement hydration especially at early ages.

- Ouchi editors. Proceedings of the 2nd international RILEM symposium on self-compacting concrete. Published by COMS Engineering Corporation, p. 423-432, Tokyo 2001.
14. P. Turcry, A. Loukili, A study of plastic shrinkage of self-compacting concrete. In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 576-585, Reykjavik 2003.
 15. G. Heirman, L. Vandewalle, The influence of fillers on the properties of self-compacting concrete in fresh and hardened state. In: O. Wallevik, I. Nielsson editors. Proceedings of the 3rd international RILEM symposium on self-compacting concrete. RILEM Publications S.A.R.L., p. 606-618, Reykjavik 2003.
 16. Y. Qing, Z. Zenan, K. Deyu, C. Rongshen, "Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume", *Constr. Build. Mat.*, **21**, pp. 539-545 (2007).
 17. B. W. Jo, C. H. Kim, G. H. Tae, J. B. Park, "Characteristics of Cement Mortar with Nano-SiO₂ Particles", *Constr. Build. Mat.*, **21**, pp. 1351-1355 (2007).
 18. B. W. Jo, C. H. Kim, J. H. Lim, "Investigations on the development of powder concrete with nano-SiO₂ nanoparticles", *KSCE Journal*, **11**, No. 1, pp. 37-42 (2007).
 19. B. W. Jo, C. H. Kim, J. H. Lim, "Characteristics of Cement Mortar with Nano-SiO₂ Particles" *ACI Materials Journal*, July/August, pp. 404-407 (2007).
 20. K. L. Lin, W. C. Changb, D. F. Linc, H. F. Luoc, M. C. Tsai, "Effects of nano-SiO₂ and different ash nanoparticle sizes on sludge ash-cement mortar", *Journal of Environmental Management*, **88**, No. 4, pp. 708-714 (2008).
 21. D. F. Lin, K. L. Lin, W. C. Chang, H. L. Luo, M. Q. Cai, "Improvements of nano-SiO₂ on sludge/fly ash mortar" *Waste Management*, **28**, No. 6, pp. 1081-1087 (2008).
 22. J. Y. Shih, T. P. Chang, T. C. Hsiao, "Effect of nanosilica on characterization of Portland cement composite", *Cem. Concr. Res.*, **36**, pp. 697-706 (2006).
 23. I. Campillo, A. Guerrero, J. S. Dolado, A. Porro, J. A. Ibáñez, S. Goñi, "Improvement of initial mechanical strength by nanoalumina in belite cements", *Materials Letters*, **61**, pp. 1889-1892 (2007).
 24. Z. Li, H. Wang, S. He, Y. Lu, M. Wang, "Investigations on the preparation and mechanical properties of the nano-alumina reinforced cement composite", *Materials Letters*, **60**, pp. 356-359 (2006).
 25. H. Li, H. Xiao, J. Ou, A study on mechanical and pressure-sensitive properties of cement mortar with nanophase materials, *Cem. Concr. Res.*, **34**, 435-438 (2004).
 26. Flores-Velez and Dominguez, Characterization and properties of Portland cement composites incorporating zinc-iron oxide nanoparticles, *J. Mater. Sci.*, **37**, 983-988 (2002).
 27. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S.F. Shamekhi, A. Khademno, Mechanical properties of cement mortar with Al₂O₃ nanoparticles. *Journal of American Science*, **6** (4), 94-97 (2010).
 28. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, The effects of incorporation Fe₂O₃ nanoparticles on tensile and flexural strength of concrete. *Journal of American Science*, **6** (4), 90-93 (2010).
 29. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, Improve the mechanical properties of the concrete by using TiO₂ nanoparticles. *Journal of American Science*, **6** (4), 98-101 (2010).
 30. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, Embedded TiO₂ nanoparticles mechanical properties monitoring in cementitious composites. *Journal of American Science*, **6** (4), 86-89 (2010).
2. As the content of TiO₂ nanoparticles in the concrete samples is increased up to 4 mass %, the compressive strength of SCC specimens is increased. This is due to the higher rate of cement hydration in presence of TiO₂ nanoparticles.
 3. Thermogravimetric analysis shows that the addition of TiO₂ nanoparticles increases the mass loss of the concrete specimens which also proves more rapid hydration of cement in presence of TiO₂ nanoparticles.
 4. The pore structure of self compacting concrete containing TiO₂ nanoparticles is improved and the content of mesopores and macropores is decreased.

31. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, Benefits of Fe₂O₃ nanoparticles in concrete mixing matrix. *Journal of American Science*, **6** (4), 102-106 (2010).
32. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, Assessment of the effects of the cement paste composite in presence TiO₂ nanoparticles. *Journal of American Science*, **6** (4), 43-46 (2010).
33. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, An investigation on the Strength and workability of cement based concrete performance by using TiO₂ nanoparticles. *Journal of American Science*, **6** (4), 29-33 (2010).
34. A. Nazari, Sh. Riahi, Sh. Riahi, S. F. Shamekhi, A. Khademno, Influence of Al₂O₃ nanoparticles on the compressive strength and workability of blended concrete. *Journal of American Science*, **6** (5), 6-9 (2010).
35. H. Li, M. H. Zhang, J. P. Ou, "Flexural fatigue performance of concrete containing nano-nanoparticles for pavement", *International Journal of Fatigue*, **29**, pp. 1292-1301 (2007).
36. H. Li, M. H. Zhang, J. P. Ou, "Abrasion resistance of concrete containing nano-nanoparticles for pavement", *Wear Journal*, **260**, pp. 1262-1266 (2006).
37. N. K. Katyal, S. C. Ahluwalia, Ram Parkash, "Effect of TiO₂ on the hydration of tricalcium silicate", *Cem. Concr. Res.* **29**, 1851-1855 (1999).
38. ASTM C150, Standard Specification for Portland Cement, annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia, PA, 2001.
39. V. Zivica, Effects of the very low water/cement ratio. *Const. Build. Mat.*, **23**, 2846-2850 (2009).
40. ASTM C39, Standard Test Method for Compressive Strength of Cylindrical Concrete Specimens, ASTM, Philadelphia, PA, 2001.
41. A. B. Abell, K. L. Willis, D. A. Lange, Mercury Intrusion Porosimetry and Image analysis of Cement-Based Materials. *Journal of Colloid and Interface Science*, **211**, 39-44 (1999).
42. K. Tanaka, K. Kurumisawa, Development of technique for observing pores in hardened cement paste. *Cem. Concr. Res.*, **32**, 1435-41 (2002).
43. J. Roncero, R. Gettu, Influencia de los superplastificantes en la microestructura de la pasta hidratada y en el comportamiento diferido de los morteros de cemento. *Cemento Hormigón*, **832**, 12-28 (2002).
44. G. Ye, X. Xiu, G. De Schutter, A. M. Poppe, L. Taerwe, Influence of limestone powder as filler in SCC on hydration and microstructure of cement pastes. *Cement and Concrete Composites*, **29** (2), 94-102 (2007).
45. F. Puertas, M. M. Alonso, T. Vázquez, Effect of polycarboxylate admixtures on portland cement paste setting and rheological behaviour. *Materiales de Construcción*, **55** (277), 61-73 (2005).
46. F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour. *Advances in Cement Research*, **17** (2), 77-89 (2005).
47. F. Puertas, H. Santos, M. Palacios, S. Martínez-Ramírez, Polycarboxylate superplasticiser admixtures: effect on hydration, microstructure and rheological behaviour. *Advances in Cement Research*, **17**, 77-89 (2005).
48. J. Jawed, J. Skalny, J. F. Young, Hydration of Portland Cement. *Structure and Performance of Cements*, P. Barnes (ed.). Applied Science Publishers, pp. 284-285, Essex 1983.
49. H. Li, M. Zhang, J. Ou, Flexural fatigue performance of concrete containing nanoparticles for pavement, *Int. J. Fatigue*, **29**, 1292-1301 (2007).
50. Q. Ye, The study and development of the nano-composite cement structure materials. *New building materials*, **1**, 4-6 (2001).
51. N. K. Katyal, S. C. Ahluwalia, R. Parkash, G. Samuel, Influence of titania on the formation of tricalcium silicate, *Cem. Concr. Res.*, **29**, 355-359M (1999).