

ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

JÉSSICA ZAMBONI SCHIAVON

**ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO CONTENDO
NANOSÍLICA E SÍLICA ATIVA**

Porto Alegre

2019

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica
do Rio Grande do Sul



ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO CONTENDO NANOSÍLICA E SÍLICA ATIVA

JÉSSICA ZAMBONI SCHIAVON
BACHARELA EM ENGENHARIA CIVIL

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

Porto Alegre
Março, 2019



ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO CONTENDO NANOSÍLICA E SÍLICA ATIVA

JÉSSICA ZAMBONI SCHIAVON

BACHARELA EM ENGENHARIA CIVIL

ORIENTADOR: Prof. Dr. Jairo José de Oliveira Andrade

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

**Porto Alegre
Março, 2019**

Ficha Catalográfica

S329a Schiavon, Jéssica Zamboni

Análise da microestrutura de concretos de alto desempenho contendo nanosílica e sílica ativa / Jéssica Zamboni Schiavon . – 2019.

88f.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Jairo José de Oliveira Andrade.

1. Concreto de alto desempenho. 2. Zona de transição. 3. sílica ativa. 4. nanosílica. 5. propriedades microestruturais. I. Andrade, Jairo José de Oliveira. II. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Salete Maria Sartori CRB-10/1363



ANÁLISE DA MICROESTRUTURA DE CONCRETOS DE ALTO DESEMPENHO CONTENDO NANOSÍLICA E SÍLICA ATIVA

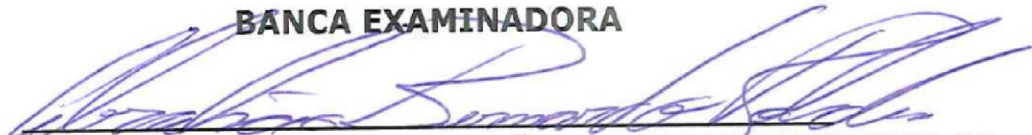
CANDIDATA: JÉSSICA ZAMBONI SCHIAVON

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.



DR. JAIRO JOSÉ OLIVEIRA ANDRADE - ORIENTADOR

BANCA EXAMINADORA



DR. ABRAHÃO BERNARDO ROHDEN - FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE REGIONAL DE BLUMENAU



DRA. ELEANI MARIA DA COSTA - PGETEMA - PUCRS

“Na vida, não existe nada a
temer, mas a entender”
(Marie Curie)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, minha avó Angelina e ao meu noivo.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu orientador, Dr. Jairo Andrade, por todas as palavras de apoio que teve comigo, por sua paciência e seu incentivo. O seu exemplo como profissional dedicado é extremamente valioso para o desenvolvimento da minha carreira profissional. Agradeço ao Dr. André Vargas, responsável pelo auxílio e esclarecimentos sobre a técnica de nanoindentação, no laboratório NANOPUCRS. Ao Laboratório Central de Microscopia e Microanálise da PUCRS, pela ajuda com a preparação da amostra de nanoindentação e com as amostras para a Microscopia eletrônica de varredura. Ao Laboratório de Materiais – LAMAT, em especial a professora Dra. Eleani Maria da Costa pelo auxílio com a parte de metalografia. Ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR PUCRS), pela ajuda com o corte das amostras. Ao Laboratório de Materiais e Tecnologia do Ambiente Construído (LAMTAC) da UFRGS, pela disponibilidade da realização dos ensaios mecânicos dos concretos. Ao professor Dr. Abrahão Rohden que prestou esclarecimentos que contribuíram muito ao método do trabalho.

À empresa TECNOSIL, pela doação de nanosílica e sílica ativa, material utilizado nessa pesquisa. À minha colega de pesquisa Pietra Borges que prontamente me ajudou nos experimentos, o seu apoio foi essencial durante esse período. Aos professores, funcionários e colegas do PGETEMA, que me auxiliaram de alguma forma durante o período do mestrado. Esse estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| DEDICATÓRIA | 7 |
| AGRADECIMENTOS..... | 8 |
| SUMÁRIO | 9 |
| LISTA DE FIGURAS | 11 |
| LISTA DE TABELAS..... | 12 |
| LISTA DE QUADROS | 13 |
| RESUMO..... | 14 |
| ABSTRACT..... | 15 |
| 1. INTRODUÇÃO | 16 |
| 2. OBJETIVOS | 19 |
| 2.1. Objetivos Específicos | 19 |
| 2.2. Delimitação do Trabalho..... | 19 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA..... | 20 |
| 3.1. Concreto de alto desempenho | 20 |
| 3.1.1. Adições Minerais..... | 20 |
| 3.1.2. Cimento..... | 23 |
| 3.1.3. Aditivos..... | 24 |
| 3.1.4. Agregados | 25 |
| 3.1.5. Microestrutura do concreto de alto desempenho..... | 26 |
| 3.2. Nanomateriais e a caracterização..... | 30 |
| 3.3. Revisão bibliográfica sistemática (RBS)..... | 34 |
| 4. MATERIAIS E MÉTODOS: ARTIGO | 39 |
| 4 FINAL CONSIDERATIONS..... | 63 |
| 5 ACKNOWLEDGMENTS | 64 |
| 6 REFERENCES..... | 64 |
| 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS..... | 69 |
| 6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 71 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 72 |

ANEXO A – SUBMISSÃO DO ARTIGO 84

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 3.1. Reação pozolânica com o efeito da nanosílica (Adaptado de SINGH <i>et al</i> , 2013) | 28 |
| Figura 3.2. Microscopia eletrônica de varredura realizada para o concreto de referência (a) e o concreto com adição de nanosílica (b) (Adaptado de Nili e Ehsani, 2015) | 29 |
| Figura 3.3. Tamanho das partículas e área de superfície específica (Adaptado de Sanchez e Sobolev, 2010) | 30 |
| Figura 3.4. Estrutura do C – S – H (Adaptado Jennings (2000), <i>apud</i> Papatzani <i>et al</i> (2015))..... | 32 |
| Figura 3.5. Ensaios extraídos de todos os artigos da seleção final..... | 37 |
| Figura 3.6. Alguns dos artigos com aplicações inovadoras..... | 38 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 3.1. Resultados de todas as etapas e a seleção final da revisão bibliográfica sistemática | 36 |
|--|----|

LISTA DE QUADROS

| | |
|--|----|
| Quadro 1. Limites químicos estabelecidos para concreto | 22 |
|--|----|

RESUMO

SCHIAVON, Jéssica Zamboni. **Análise da microestrutura de concretos de alto desempenho contendo nanosílica e sílica ativa.** Porto Alegre. 2019. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

O uso de nanomateriais no concreto tem se mostrado promissor, uma vez que se constatou que a utilização de diversos tipos desses materiais em compostos cimentícios proporciona melhorias nas propriedades físico-mecânicas e na microestrutura do concreto. O uso de adições minerais como a nanosílica e a sílica ativa garante a minoração da zona de transição entre agregado e pasta, que é a parte mais fraca no concreto de alto desempenho. Desta forma, o presente trabalho pretende avaliar a ação da nanosílica e sílica ativa nas propriedades macro e microestruturais do concreto de alto desempenho. Foram avaliadas as propriedades mecânicas (resistência à compressão e módulo de elasticidade) e propriedades microestruturais por nanoindentação, microscopia eletrônica de varredura, microtomografia de raios X e microscopia de força atômica de concretos com 1,5 e 3% de nanosílica e 5% e 10% de sílica ativa. Os resultados indicaram que, com o uso de aditivos minerais, a resistência à compressão e o módulo de elasticidade do concreto aumentam significativamente. As investigações microestruturais mostraram que a nanosílica e a sílica ativa proporcionaram uma densificação da zona de transição, que foi a principal responsável pelo aperfeiçoamento do concreto de alto desempenho.

Palavras-Chaves: Concreto de alto desempenho, zona de transição, sílica ativa, nanosílica, propriedades microestruturais.

ABSTRACT

SCHIAVON, Jéssica Zamboni. **Microstructural investigation of high-performance concretes with nanosilica and silica fume.** Porto Alegre. 2018. Master. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The use of nanomaterials in concrete has shown promise, as the use of several types of these materials in cementitious compounds have been found to guarantee greater physical-mechanical properties and improvement in concrete microstructure. The use of mineral admixtures like nanosilica and silica fume ensures the improvement of interfacial transition zone (ITZ) between aggregate and paste, which is a weaker part in high-performance concrete (HPC). In this way, the present work intends to evaluate the performance of nanosilica and silica fume in properties of HPC in macro and microstructural properties. Were evaluated the mechanical properties (compressive strength and elastic modulus) and microstructural properties through nanoindentation, scanning electron microscopy, X-ray microtomography and atomic force microscopy of concretes with 1.5 and 3% of nanosilica and 5% and 10% of silica fume. The results indicated that with the use of mineral admixtures the compressive strength and elastic modulus of concrete increase significantly. The microstructural investigations showed that the nanosilica and silica fume leads to a densification of ITZ, which was the main responsible for the improvement of HPC performance.

Key-words: High performance concrete, interfacial transition zone, silica fume, nanosilica, microstructural properties.

1. INTRODUÇÃO

O concreto de Cimento Portland tem uma microestrutura altamente complexa e heterogênea. O tipo, quantidade, tamanho, forma e a distribuição das fases presentes em um sólido constituem a sua microestrutura. Entre o agregado e pasta de um concreto existe a zona de transição, que representa uma pequena região com espessura de 10 a 50 μm , cuja mesma é considerada a mais fraca que os outros dois componentes, a pasta e o agregado (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Os novos usos de partículas em escala nanométrica contribuem para a melhoria das propriedades de materiais cimentícios e as indústrias podem ser capazes de projetar produtos inovadores a partir dessa realidade (LTIFI *et al.*, 2011). Nesse contexto, a utilização de adições minerais promove uma microestrutura e uma zona de transição mais densa do concreto, assim como maior resistência mecânica e menor porosidade. De acordo com Norhasri *et al* (2017), a adição de nanomateriais no concreto tem efeito semelhante ao desempenho de materiais em micro (μ) escala, como o metacaulim e a sílica ativa. A diferença essencialmente é que o tamanho dos materiais é reduzido em nano (n) escala. Além disso, as adições minerais como a sílica ativa melhoram o concreto em resistência e durabilidade, e ao usar nanopartículas ocorrem igualmente as mesmas implicações e ainda o refinamento dos poros do concreto (NORHASRI *et al.*, 2017).

Larrard e Sedran (2002) citam que o concreto de alto desempenho (CAD) é considerado um concreto com alta resistência à compressão aos 28 dias, geralmente superior a 60 MPa, e necessita uma baixa relação água/aglomerante (<0,40). Os autores ainda afirmaram que o CAD deve ser uma mistura especial, combinando requisitos específicos que não podem ser alcançados rotineiramente, usando materiais não selecionados com essa finalidade. O conceito de concreto de alto desempenho inicialmente foi equiparado ao concreto de alta resistência, mas não

apresenta uma análise completa e precisa, pois, outras propriedades do concreto devem ser consideradas (ELAHI *et al.*, 2010).

Segundo Bhanja e Sengupta (2005), o concreto de alto desempenho requer, juntamente com melhores resistências à compressão, alta resistência à tração, reduzida porosidade e durabilidade elevada quando submetido a ambientes agressivos. Saloma *et al* (2015) apresentam diversas pesquisas relacionadas ao concreto de alto desempenho com resultados promissores para a construção civil, considerando os critérios de trabalhabilidade, homogeneidade, resistência e durabilidade aprimorados. Para Khan e Siddique (2011), o mecanismo do CAD não está apenas ligado à formação química de C-S-H (reação pozolânica) na interface pasta-agregado, mas também à orientação da modificação da microestrutura, porosidade e espessura da zona de transição, que são consideravelmente minoradas. A microestrutura do C-S-H contido no concreto não está completamente clara. Porém, o conhecimento relativo aos elementos da microestrutura é necessário a fim de prever e otimizar outras propriedades importantes para o concreto, como a durabilidade de estruturas (METHA; MONTEIRO, 2014).

Balapur *et al* (2018) avaliaram diferentes pesquisas através de um artigo de revisão visando identificar a atuação da nanosílica no concreto. Nesse contexto, a maioria dos trabalhos citados atribuem um teor máximo de 5% de adição, devido à aglomeração de nanopartículas e uma quantidade maior que o nível ótimo poderia causar a redução da resistência à compressão. Nolli (2015) verificou um aumento das reações pozolânicas que formam o gel C-S-H adicional (ou secundário) com a adição de sílica ativa e nanosílica no concreto de alto desempenho, aumentando significativamente a resistência mecânica do material. O autor ainda cita que a combinação destas adições melhorou as propriedades mecânicas do concreto para todas as idades avaliadas (7, 14 e 28 dias) em comparação ao concreto de referência, ou apenas a mistura com nanosílica estabilizada.

O concreto de alto desempenho é empregado em diversas obras de engenharia: pontes rodoviárias, plataformas de estacionamento, estruturas marítimas e reparos de pontes e túneis (KHAN; SIDDIQUE, 2011). Wang (2012) cita o CAD como concreto de alta tecnologia, pelo uso de matérias primas de alta qualidade a fim de obter grande durabilidade, e por essa razão, é utilizado em muitas obras de arte na Ásia. Segundo Oliveira *et al* (2018), a sua alta resistência à compressão permite a

redução da seção transversal dos elementos estruturais, resultando em uma grande economia de material, podendo prolongar a vida útil das estruturas. Barcelo *et al* (2018) relatam que o uso do concreto de alto desempenho reduz a quantidade de reforço das estruturas a longo prazo, atenua os danos em regiões de grandes solicitações, minimiza as deformações residuais e conseqüentemente os custos de reparo em estruturas. Os pilares se destacam para a aplicação do concreto de alto desempenho, pois são elementos estruturais utilizados para transpor as ações dos pavimentos das estruturas para as fundações, solicitadas a tensões normais de compressão, sob ação de força centrada ou excêntrica (VANDERLEI; GIONGO, 2007).

Nesse sentido, o presente trabalho tem o propósito de investigar as propriedades microestruturais de concretos de alto desempenho com adições de nanosílica e sílica ativa. No capítulo de revisão bibliográfica, foram divididos em quatro subtópicos com intuito de descrever os seguintes temas: Concreto de alto desempenho; Nanomateriais e caracterização e Revisão bibliográfica sistemática. Por fim, serão abordados a metodologia, materiais e procedimentos adotados assim como os resultados esperados para essa dissertação.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é avaliar a microestrutura de concretos de alto desempenho (CAD) contendo nanosílica e sílica ativa.

2.1. Objetivos Específicos

Para os objetivos específicos, destacam-se os seguintes aspectos:

- Analisar os resultados de resistência à compressão e módulo de elasticidade em concretos com diferentes adições de nanosílica (1,5 e 3,0%) e sílica ativa (5,0 e 10,0%).
- Determinar o módulo de elasticidade da pasta de concretos de alto desempenho através do método da nanoindentação.
- Investigar o efeito dos diversos teores de adição da nanosílica e da sílica ativa nas propriedades microestruturais dos concretos.
- Correlacionar o acréscimo de resistência mecânica e o módulo de elasticidade dos concretos com a nanosílica e sílica ativa de acordo com as investigações microestruturais.

2.2. Delimitação do Trabalho

Em um trabalho desse gênero algumas delimitações se fazem necessárias. Nesta investigação não serão analisadas as seguintes considerações: a influência e variação do tipo de cimento, o fenômeno da retração, aspectos relacionados à durabilidade, o tempo de pega, a deformabilidade do concreto e o uso de nanosílica coloidal.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Concreto de alto desempenho

O concreto de cimento Portland é um dos materiais mais empregados pela humanidade. Apesar das propriedades adequadas que o mesmo apresenta tanto no estado fresco quanto no endurecido, o mesmo tem um limite de resistência que pode ser obtido através das dosagens convencionais. Dessa forma, a fim de se obter um compósito com propriedades (tanto mecânicas quanto associadas com a durabilidade) diferenciadas há a necessidade de se incorporar materiais visando o aprimoramento do mesmo.

Nesse sentido, as adições minerais, o cimento e os aditivos superplastificantes são elementos tecnológicos que tornam o concreto com propriedades diferenciadas. O concreto de alto de desempenho tem essa denominação por possuir essencialmente uma relação água/cimento muito baixa: menor do que 0,35 muitas vezes em torno de 0,25 e ocasionalmente 0,20, o que significa uma resistência alta e uma baixa permeabilidade (NEVILLE, 1998). À vista disso, serão apresentados os materiais utilizados na produção do CAD e a definição da microestrutura do material.

3.1.1. Adições Minerais

O aproveitamento de adições minerais iniciou-se para a fabricação de cimento Portland e despertou o interesse em todo o mundo devido ao impacto ambiental das indústrias cimenteiras tanto em países industrializados como em desenvolvimento. Alguns cimentos já são produzidos através da adição mineral de diferentes quantidades de cinza volante, escória de alto forno adicionado ao clínquer,

ao contrário da produção do cimento comum (BERTOLINI *et al.*, 2004). Segundo Aïtcin (2016) a fim de reduzir a pegada de carbono das estruturas de concreto, a indústria da construção deve intensificar o uso de materiais cimentícios suplementares (adições minerais) como escória, cinzas volantes, sílica ativa, argila calcinada.

As adições minerais podem ser divididas em três grupos de materiais conforme as suas características físicas e químicas: materiais pozolânicos, cimentantes e fíler. No grupo dos pozolânicos, existe uma subdivisão na qual as superpozolanas são representadas pela sílica ativa, metacaulim e a cinza de casca de arroz (DAL MOLIN, 2011). Segundo Nonat (2014) um material exerce poder pozolânico quando o mesmo obtém propriedades hidráulicas estando em mistura com o hidróxido de cálcio oriundo do processo de hidratação do cimento. De acordo com Nagrockienė *et al* (2017) as adições minerais, como a sílica ativa, é um componente propenso para a adição no concreto, pois modificam e aceleram o processo de hidratação do cimento Portland, alterando suas características físicas e comportamento mecânico.

Uma das formas de aumentar a resistência de um concreto é através do emprego da nanosílica e da sílica ativa. Esses resíduos industriais são obtidos através da produção das ligas de ferro silício (CALMON, 2007). A sílica ativa pode ser definida como uma adição mineral que atua de duas formas: a) física – efeito fíler (preenche vazios) agindo no acréscimo de coesão e compacidade da pasta e na zona de transição. b) química: promovendo a reação pozolânica (ALMEIDA, 2005). No Brasil, a NBR 13956 (ABNT, 2012) estabelece as exigências químicas para o uso de sílica ativa em concretos, tendo como componente principal o teor de sílica para demonstrar a pozolanicidade do material, podendo ser observado no Quadro 1.

Quadro 1. Requisitos mínimos estabelecidos para adições no concreto

| Componente | Limite Estabelecido |
|--|---|
| SiO ₂ (%) | ≥ 85,0 |
| Umidade (%) | ≤ 3,0 |
| Perda ao fogo (%) | ≤ 6,0 |
| Equivalente alcalino em NaOH (%) | Informar |
| Resíduo na peneira 45 µm (%) | ≤ 10,0 |
| Teor de sólidos na dispersão aquosa (%) | Não pode variar mais do que 2% do valor declarado pelo fabricante |
| Índice de desempenho com cimento Portland aos 7 dias (%) | ≥ 105 |
| Área específica BET (m ² /g) (opcional) | ≥ 15,0 |
| | ≤ 30,0 |

(Adaptado de NBR 13956, 2012)

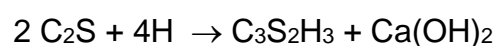
Diversas pesquisas demonstraram os benefícios da sílica ativa e nanosílica como adições parciais ao cimento Portland. Seu uso se tornou uma prática cada vez mais aceita em compostos cimentícios, mas também contribuiu para a conservação de energia e forneceu uma solução importante para o descarte de subprodutos industriais (KHAN, 2018). A sílica ativa é um material pozolânico muito reativo e modifica a zona de transição dos concretos, densifica a matriz, o que resulta na redução de possíveis agentes agressivos no composto. A aplicação de nanosílica no concreto atua de maneira química e física através de suas nano partículas, e o material quando aplicado com boa dispersão promove também a melhoria das propriedades em macro e microescala (KHAN, 2018). A sílica ativa tem uma área de superfície específica superior ao cimento Portland convencional, em torno de 20.000 m²/ kg. O material de extrema finura, natureza amorfa e altos teores de sílica tornam o concreto muito reativo. O concreto de alto desempenho adicionando a sílica ativa e relação a/c reduzida, permite que a resistência do concreto aos 28 dias possa atingir um valor de 100 MPa (RAMACHANDRAN *et al.*, 2002). Para Dybel e Furtak (2017) a ação da sílica ativa no concreto é explicado pelo preenchimento da área anteriormente

ocupada pela água na zona de transição por partículas de sílica, e esta zona torna-se densificada pela fase C-S-H rapidamente formada de acordo com a redução do Ca(OH)_2 como resultado da reação pozolânica.

3.1.2. Cimento

O cimento anidro é composto de partículas angulares com dimensões que variam normalmente de 1 a 50 μm (MEHTA; MONTEIRO, 2014). Basicamente, o cimento é fabricado esmagando-se calcário e argila separadamente. A composição do cimento é então analisada para formular uma mistura específica de calcário e argila para alcançar as propriedades desejadas. Depois disso, as misturas são aquecidas até 900° C para evaporar a água livre, o carbonato de cálcio (CaCO_3) transforma-se no óxido de cálcio (CaO), que começa a reagir com silicatos de alumínio e os materiais se fundem. O aquecimento continua até a temperatura final de aproximadamente 1500°C e, à medida que o material se resfria, o sólido de forma irregular, é formado (MANGADLAO *et al.*, 2015). O cimento Portland é o responsável pela reatividade das misturas cimentícias, possui por análise química: cal (CaO), sílica (SiO_2), alumina (Al_2O_3), óxido de ferro (Fe_2O_3), magnésio (MgO), álcalis (Na_2O e K_2O) e sulfatos (SO_3). Essas substâncias reagem entre si no forno, dando origem a uma série de produtos mais complexos (FONSECA, 2018).

A partir do cimento Portland são formados quatro compostos principais: silicato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), silicato dicálcico ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$), aluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), e ferroaluminato de tetracálcico ($4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Em uma notação abreviada, estes compostos são normalmente chamados de C_3S , C_2S , C_3A , e C_4AF , respectivamente, em que C representa o óxido de cálcio (cal), S para a sílica, A para alumina e F para o óxido de ferro (LEA; MASON, 2018). Após a mistura com água, os silicatos de cálcio reagem de modo a formar silicato de cálcio hidratado ($3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) ou com notação abreviada C-S-H e o hidróxido de cálcio Ca(OH)_2 , podendo ser representadas pelas seguintes reações, conforme detalhado por Lea e Mason (2018):



Após o período de hidratação do concreto o cimento começa a endurecer ao mesmo tempo que o C-S-H é produzido. O C-S-H constitui cerca de 50 a 60% do volume de sólidos e por esse motivo é a fase mais importante, determinando as propriedades da pasta. O hidróxido de cálcio, Ca(OH)_2 , compõe de 20 a 25% o volume de sólidos, entretanto possui uma estequiometria definida, tendendo a causar a formação de grandes cristais com uma morfologia prismática hexagonal (MEHTA; MONTEIRO, 2014). A reação de hidratação secundária dos aluminatos de cálcio (C_3A e C_4AF) forma compostos aciculares longos de tri-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFt). A hidratação prossegue a uma velocidade lenta, continua a formar-se C-S-H, com uma diminuição do espaço livre entre a camada de hidratação e a partícula não hidratada, e surge uma nova fase de aluminato, mono-sulfoaluminato de cálcio hidratado (AFm) (COSTA *et al.*, 2009).

Entre os cimentos utilizados para a produção do CAD, o Cimento Portland Comum (CPI) é considerado um material puro e com menor interferência na reatividade da mistura, embora possa ser usado o de alta resistência inicial (NEVILLE, 1998). Segundo Yépez (2011), o cimento é um material muito importante na fabricação do CAD, já que a sua composição química influenciará na interação com o aditivo superplastificante.

3.1.3. Aditivos

A maior parte do concreto produzido nos países desenvolvidos usa pelo menos um agente dispersante ao concreto. Os benefícios resumem-se em aumentar a trabalhabilidade e reduzir a quantidade de partículas de cimento aglomeradas. Assim, as misturas com aditivos redutoras de água podem muitas vezes levar a uma melhoria na resistência e permeabilidade (CHEUNG *et al.*, 2011).

Os aditivos superplastificantes (SPs) são redutores de água de alta eficácia classificados com base na composição química e no processo de fabricação. Os (SPs) pertencem a quatro classes: lignosulfatos (LS), melaminomaldeído sulfonado (SMF), naftaleno formaldeído sulfonado (SNF) e policarboxílico (PCE) (SATHYAN; ANAND, 2019).

Os aditivos superplastificantes são polímeros orgânicos hidrossolúveis obtidos sinteticamente usando um processo complexo de polimerização para

obtenção de moléculas longas e de elevada massa molecular. O principal efeito das moléculas longas é o de se enrolarem em volta das partículas de cimento, conferindo-lhes uma carga altamente negativa de modo que elas passam a se repelir. Isso resulta uma defloculação e dispersão das partículas do cimento (NEVILLE, 1998). Para Salazar (1999) o aditivo químico, especialmente os superplastificantes, deve basear-se principalmente em sua compatibilidade comprovada com o cimento e atentar-se aos teores de sulfatos, entre outros componentes dos aditivos. Seu uso deve ser moderado, uma vez que o emprego excessivo tende a modificar a mistura podendo incorporar ar.

Segundo Oliveira *et al* (2018) pelo fato do CAD serem compósitos constituídos de partículas com dimensões reduzidas uma cuidadosa seleção e dosagem dos seus componentes deve ser realizada, onde a trabalhabilidade adequada é obtida com a dispersão das partículas pela incorporação de aditivos químicos. Os aditivos superplastificantes permitem o desenvolvimento do concreto de alto desempenho e são amplamente utilizados para aumentar a capacidade de controle da mistura, reduzindo o teor de água do concreto (12 a 25%), mantendo a mesma consistência (CHAMORRO, 2014).

3.1.4. Agregados

Os agregados podem ser divididos em agregados naturais (areia, cascalho ou seixo rolado e material britado) e artificiais (resíduos e rejeitos originários das siderúrgicas e indústrias). A influência exercida pelo agregado graúdo sobre as propriedades no concreto fresco (trabalhabilidade) e do concreto endurecido (resistência à compressão e durabilidade) está correlacionada às particularidades próprias do agregado, como: diâmetro máximo, granulometria e forma do grão (FONSECA, 2010). A dimensão máxima característica e a forma do agregado graúdo influenciam na resistência do concreto de forma indireta. É notório que quanto maior o tamanho do agregado no concreto e quanto maior a proporção de partículas alongadas e achatadas, maior será a tendência de acúmulo de filme de água junto à superfície do agregado, enfraquecendo a zona de transição na interface pasta-agregado (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

Para Mendes (2002), no CAD o que define a resistência à compressão é o agregado ou sua interface com a pasta. Desta maneira, o agregado graúdo deixa de ser considerado apenas um material inerte e torna-se condição limitante da resistência, onde o material necessita ser totalmente britado, procurando-se evitar o emprego de materiais com o formato alongado e achatado. Fu *et al* (2016) mostraram que a mistura do CAD com o agregado miúdo considerado fino, apresentou uma maior chance de fissuração em comparação com a mistura com um agregado de dimensão maior, considerado médio. Em relação aos agregados graúdos, foram recomendados para a sua utilização os com dimensão máxima de 19 mm.

Segundo Almeida (2005) é de extrema importância a escolha dos agregados miúdos, mais grossos, pois necessitam de menor quantidade de água, proporcionando a obtenção de uma trabalhabilidade adequada com relação a/c menor. Yépez (2011) afirma que para o agregado miúdo o fator mais importante é a sua granulometria e forma, uma vez que ambos são essenciais para o efeito de redução na exigência da água de mistura. Isso ocorre porque agregados finamente classificados com partículas arredondadas e textura suave requerem menos água no momento da mistura.

3.1.5. Microestrutura do concreto de alto desempenho

A microestrutura de um material como o concreto pode influenciar fortemente muitos parâmetros químicos e mecânicos, tais como resistência, ductilidade, tenacidade, porosidade em relação à resistência à corrosão, comportamento de temperatura e resistência ao desgaste (KUMAR *et al.*, 2018). Em materiais cimentícios, é determinada pelas reações químicas do cimento com a água, sendo influenciada por diversos fatores tais como: a composição química do cimento, a relação água/cimento, as condições de cura, quantidade e dimensão de material inerte ou outros aditivos. As reações de hidratação conferem uma microestrutura complexa que apresenta variações locais ao nível da composição química, dimensão, morfologia e distribuição espacial das fases (COSTA *et al.*, 2009).

Em síntese, a microestrutura do concreto é constituída por: fases sólidas (essencialmente, C-S-H, Ca(OH)₂, AFt, AFm, partículas de cimento ainda por hidratar e inertes); poros (com diferentes formas, dimensões e conectividades); e, fases

líquidas e gasosas (no interior dos poros). Os compostos hidratados de C-S-H constituem a fase ligante mais importante de um concreto pois estabelecem entre si ligações de Van der Waals que asseguram a aglomeração das fases sólidas e determinam a sua coesão e adesão (COSTA *et al.*, 2009). Desta maneira, o gel de silicato de cálcio hidratado e o hidróxido de cálcio são os dois produtos dominantes formados após o processo de hidratação do cimento, e além disso, o concreto possui uma zona de transição entre a pasta de cimento e o agregado que influenciam as propriedades do concreto em micro (μ) e nano (n) escala (SIDDIQUE *et al.*, 2017).

O concreto possui uma zona de transição que compreende agregado e pasta e é necessário minimizar essa pequena área a fim de obter o fortalecimento do material. Segundo Mehta e Monteiro (2014), os íons de cálcio, sulfato, hidroxila e aluminato, produzidos pela dissolução dos compostos sulfato de cálcio e aluminato de cálcio, combinam-se para formar etringita e hidróxido de cálcio. Devido ao acúmulo de água em volta do agregado graúdo, esses produtos cristalinos, apresentam cristais relativamente maiores e formam uma estrutura mais porosa do que na matriz da pasta de cimento. A zona de transição na interface, geralmente o elo mais fraco, é considerada como fase limitante da resistência no concreto. É por causa da presença da zona de transição que se dá a ruptura do concreto em nível de tensão consideravelmente mais baixo do que a resistência de qualquer um dos outros dois componentes principais (MEHTA; MONTEIRO, 2014).

De acordo com Golewski (2018) a partir da zona de transição inicia-se as primeiras fissuras no concreto e surge o processo de deterioração do compósito. A melhoria do concreto pode ser influenciada pela utilização de adições minerais, como as de origem de resíduos industriais (nanosílica e a sílica ativa, por exemplo). Segundo Almeida (2005), o fortalecimento da zona de transição de um concreto de alto desempenho colabora também com a própria reação pozolânica, capaz de transformar grandes quantidades de Ca(OH)_2 em C-S-H. Logo, a fissuração interna é localizada, o que os aproxima de um material mais homogêneo em comparação com os convencionais.

Diferentes trabalhos recentes evidenciaram a importância das características da nanosílica e da sílica ativa no desempenho do concreto. Xu *et al* (2017) afirmam que o uso de sílica ativa é uma das formas mais efetivas de densificar a zona de transição, pois diminui os poros grandes e o crescimento de hidróxido de cálcio pelo efeito de preenchimento e a reação pozolânica da sílica ativa. A reação

pozolânica, que ocorre entre a sílica ativa e o hidróxido de cálcio na presença de água, forma um tipo de silicato de cálcio hidratado adicional, que aumenta ainda mais a resistência à compressão do concreto. Além disso, o C-S-H adicional e os grãos de cimento não hidratados, e a sílica, podem aumentar a densidade preenchendo espaços vazios na pasta de cimento e na zona de transição entre pasta e agregados no concreto (CARNEIRO *et al.*, 2018).

Singh *et al* (2013) estudaram a influência da nanosílica na hidratação do cimento, revelando que ao reagir com os grãos de cimento, forma um silicato de cálcio hidratado adicional (C-S-H) e essas partículas quando misturadas na água entre o cimento servem como núcleos para a formação de (C-S-H) mais resistente. Além disso, a reação pozolânica da nanosílica acaba consumindo o $\text{Ca}(\text{OH})_2$ que é formado durante a hidratação do cimento e produz (C-S-H) adicional, conforme ilustrado na Figura 3.1.

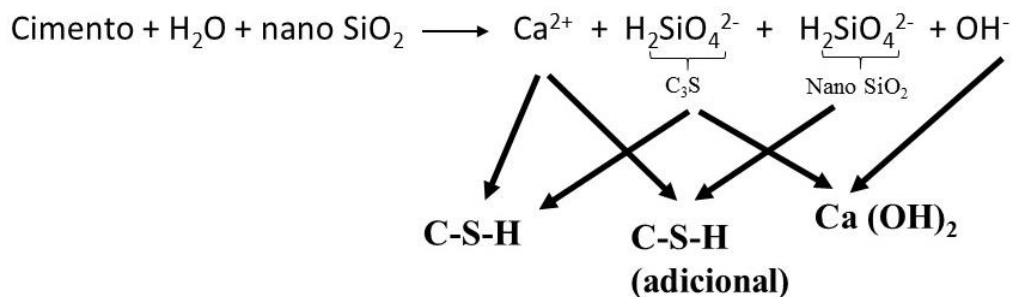


Figura 3.1. Reação pozolânica com o efeito da nanosílica (Adaptado de SINGH *et al*, 2013)

As adições pozolânicas são materiais ricos em sílica e pobres em óxidos de cálcio. Em uma solução rica em hidróxido de cálcio, devido ao pH elevado, a sílica dissolve-se. E além disso, na presença de íons cálcio da solução, o C-S-H menos solúvel precipita na mesma proporção que ocorre com os silicatos de cálcio. A equação de balanço dessas reações de dissolução e precipitação são frequentemente chamadas de reação pozolânica (NONAT, 2014).

Nili e Ehsani (2015) evidenciaram que os teores de 3% de adição de nanosílica aumentou efetivamente a resistência do concreto e a zona de transição foi modificada enquanto que o concreto de referência sem nanosílica apresentou uma grande

camada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ envolvendo os agregados e alguns poros. A Figura 3.2 demonstra uma área não uniforme e a zona de transição (a) enquanto a parte (b) mostra uma região com matriz mais densa e uniforme com a diminuição de porosidade devido a formação do C-S-H.

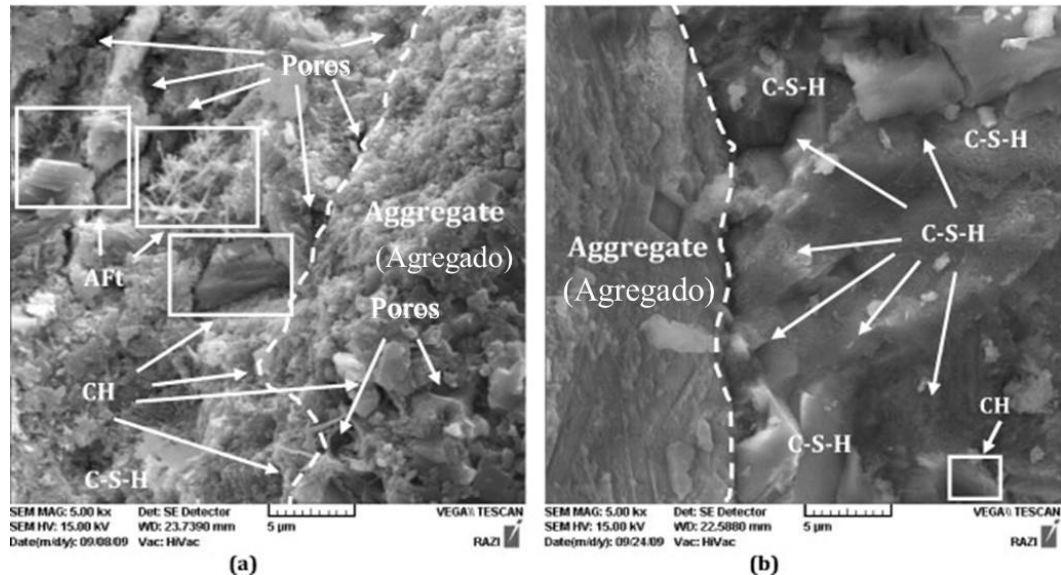


Figura 3.2. Microscopia eletrônica de varredura realizada para o concreto de referência (a) e o concreto com adição de nanosílica (b) (Adaptado de Nili e Ehsani, 2015)

Qing *et al* (2006) realizaram a análise do potencial pozolânico da sílica ativa e a nanosílica e os seus resultados com 3% de adição de nanosílica, demonstraram que os cristais de hidróxido de cálcio diminuíram, de forma mais eficaz do que a sílica ativa. Os resultados sugerem que, com uma pequena quantidade de nanosílica adicionada, os cristais de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ na interface entre pasta-agregado podem ser efetivamente extintos na pasta do concreto de alto desempenho. Segundo Aïtcin (2000) o teor ideal de sílica ativa para um concreto de alto desempenho pode variar de 8 a 10%, em relação à massa do cimento, e a partir do uso de aditivo plastificante é possível produzir concretos com relação água/aglomerante extremamente baixa.

Para Tutikian *et al* (2011) o concreto de alto desempenho aprimora as propriedades no estado fresco devido ao uso de aditivos tecnológicos e o uso de adições minerais que reagem com o hidróxido de cálcio $\text{Ca}(\text{OH})_2$ da mistura, podendo eliminá-lo, aumentando a produção silicato de cálcio hidratado C-S-H, principal responsável para a resistência do concreto. Abreu *et al* (2017) destacaram que ocorreu um aumento considerável na resistência à compressão do concreto

especialmente com o uso de sílica ativa e com nanosílica estabilizada contribuindo para uma melhor homogeneização da mistura. A análise por microscopia eletrônica de varredura realizada pelos autores mostrou evidências da diminuição da zona de transição na interface agregado-pasta, com uma estrutura claramente mais densa e uniforme. Em suas análises, Silva (2006) comprovou aos 28 dias de idade a presença de C-S-H nos concretos com e sem a adição de sílica ativa, mostrando uma estrutura mais densa no composto com adição de sílica. A baixa relação água/aglomerante também influenciou na microestrutura do material, sendo observado poucos poros na zona de transição.

3.2. Nanomateriais e a caracterização

Os nanomateriais compreendem partículas nanométricas com alta superfície específica, proporcionando alta reatividade química podendo promover ainda mais a hidratação do cimento, densificando a microestrutura e a zona de transição de concretos (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010). O tamanho de algumas dessas partículas e suas diferentes superfícies específicas encontram-se apresentados na Figura 3.3.

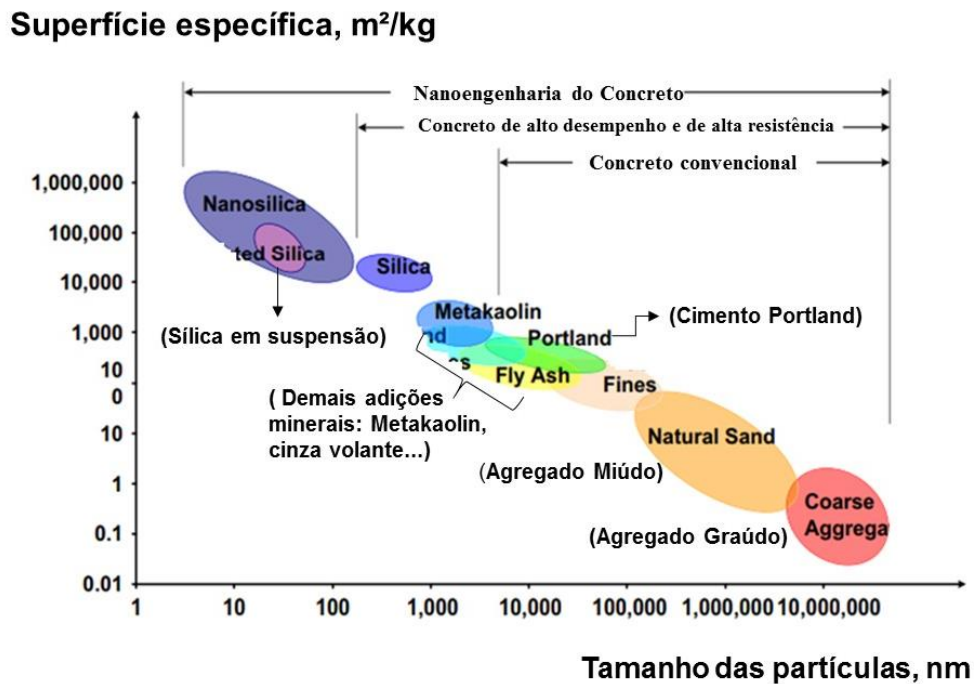


Figura 3.3. Tamanho das partículas e área de superfície específica (Adaptado de Sanchez e Sobolev, 2010)

O efeito de adicionar nanomateriais com superfície específica elevada reflete diretamente na aglomeração das partículas na mistura, tornando esse um dos principais desafios ao se utilizar os materiais no concreto. Segundo Gleize (2007), o refino da estrutura dos materiais ou a incorporação de nanomateriais possibilita o aumento da superfície de contato e a reatividade, o que gera várias vantagens em termos de reforço e eficiência de um compósito. Pereira (2013) cita que existem diversas adições de nanopartículas nos diferentes tipos de concretos, a maioria dos trabalhos utilizando Nano-SiO₂, mas também incorporando outros nanomateriais como nano-Fe₂O₃, nano-Al₂O₃, nano-ZnO e nano-argila. Sanchez e Sobolev (2010) reforçam que os avanços na caracterização de estruturas em nanoescala para materiais cimentícios possibilitou explorar a estrutura do C–S–H e outras fases do cimento. A compreensão dos processos físicos e químicos em nanoescala e em microescala, é necessário para prever e controlar as propriedades do material (SANCHEZ; SOBOLEV, 2010).

A Microscopia eletrônica de varredura tem sido utilizada para investigar a nanoestrutura complexa do C–S–H, caracterizar as distribuições de fases e avaliar danos do concreto exposto a ambientes agressivos (MONTEIRO *et al.*, 2009). Segundo Papatzani *et al* (2015) nenhum modelo ainda pode explicar completamente a complexa estrutura do C–S–H e, portanto, os autores concluem que muitas pesquisas são necessárias, especialmente com o avanço da nanotecnologia, o que abre novas perspectivas na ciência e tecnologia de materiais cimentícios. A nanoestrutura porosa do C–S–H pode ser classificada como de baixa e alta densidade e à medida que essa densidade aumenta, o mesmo acontece com módulo de elasticidade e dureza e, logo, tem valores mais altos dessas propriedades (PAPATZANI *et al.*, 2015). A figura 3.4 exemplifica a estrutura porosa do C–S–H, onde LD representa baixa densidade e HD alta densidade.

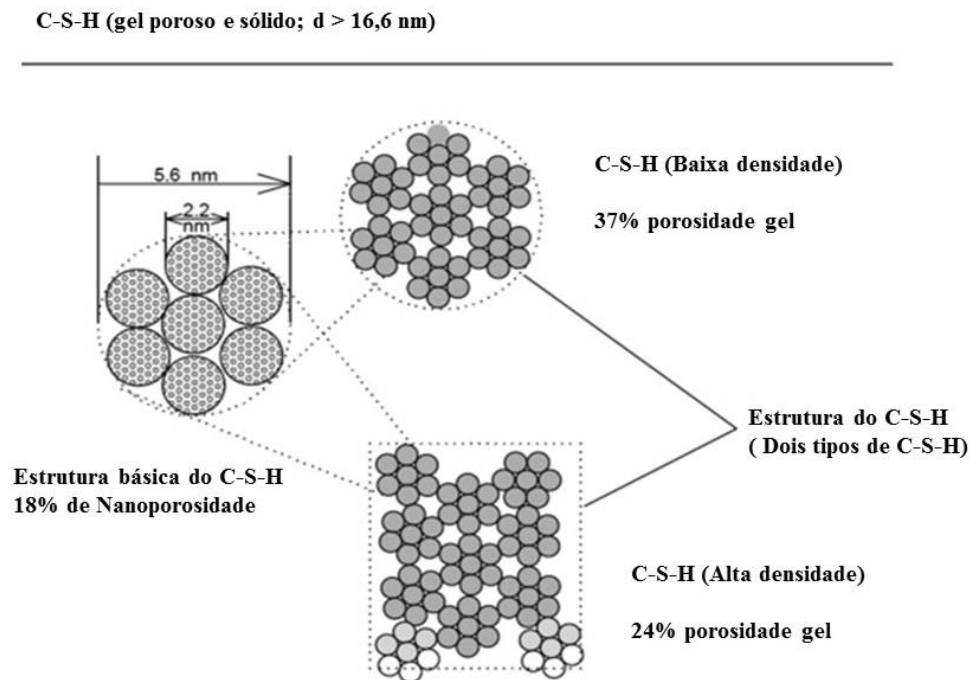


Figura 3.4. Estrutura do C – S – H (Adaptado Jennings (2000), *apud* Papatzani *et al* (2015))

Desta forma, diversas técnicas inovadoras são capazes de fornecer informações relativas a formação de C-S-H e diminuição da zona de transição. A nanoindentação é uma técnica utilizada para medir propriedades mecânicas de materiais em que consiste penetrar na amostra uma ponta de diamante, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração, que é feita em escala nanométrica, produzindo uma grande quantidade de dados. Estes dados são colocados num diagrama força-deslocamento, descrevendo curvas, que são denominadas de carga e descarregamento e fornecem as informações sobre o ensaio mecânico (ODO, 2001).

A técnica de nanoindentação muito utilizada na caracterização de filmes finos, tem possibilitado caracterizar esses compostos do concreto, sendo estudadas recentemente em compostos cimentícios por Venkovic *et al* (2014), Xu *et al* (2017) e Niewiadomski *et al* (2018). Wilbert (2015) utilizou a técnica de nanoindentação para avaliar a interface de argamassas de resíduos de concreto. A análise ocorreu através das variações do módulo de elasticidade encontrados, e levando em consideração os resultados obtidos pela literatura. O autor encontrou valores de módulo de

elasticidade do C-S-H de baixa e alta densidade, CH, cimento anidro e agregado através da técnica de nanoindentação.

Aliado a essa técnica, Hu e Li (2015) e Xu *et al* (2017) citam a importância de associar a nanoindentação a microscopia de força atômica (AFM) a fim de esclarecer se a preparação da amostra para nanoindentação ocorreu de maneira adequada. A técnica utiliza uma sonda que faz uma espécie de varredura da região, escolhida com auxílio de um microscópio óptico acoplado, onde a partir da sonda detecta a rugosidade da superfície da amostra. O modo *Peak Force Tapping* permite a captura simultânea da microscopia e das propriedades da superfície da amostra com o uso de cantilevers compatíveis a fim de evitar danos na superfície da amostra durante as medições (YU *et al.*, 2015).

Segundo Gupta *et al* (2018), poucos autores utilizaram AFM para quantificar melhor a micro e nano estrutura do concreto. Os estudos de AFM fornecem um benefício qualitativo e quantitativo, já que muitos modos da técnica fornecem valores como perfil de rugosidade, rugosidade média e desvios de altura entre muitos outros parâmetros. Tais vantagens da AFM sobre outros métodos tornam uma caracterização útil para investigar um material heterogêneo como o concreto (GUPTA *et al.*, 2018). Hu *et al* (2018) refere a microscopia de força atômica como uma ferramenta importante para investigar a nanoestrutura da superfície de materiais cimentícios com resolução muito alta na ordem de frações de nanômetro.

Uma característica principal da nanosílica e da sílica ativa é a de diminuir a porosidade, devido ao incremento da reação pozolânica ao concreto. Atualmente, a microtomografia de raios x é uma técnica não destrutiva que propicia uma análise de porosidade em amostras. A microestrutura heterogênea do concreto e as fases (agregados, pasta e poros) podem ser claramente identificadas, e foram estudadas recentemente por Kim *et al* (2012), Gastaldi *et al* (2012), Wei (2013), Henry *et al* (2014), Liu *et al* (2014), Sun *et al* (2014), Huining (2016), Chung *et al* (2016), Olawuyi e Boshoff (2017), Yang *et al* (2018) e Sadowski e Stefaniuk (2018).

Segundo Schabowicz *et al* (2016) a vantagem dessa técnica é a possibilidade de reconstrução da imagem tridimensional das amostras e determinar a parte volumétrica do material ocupado por matriz, agregados, vazios, fissuras e fibras. O equipamento pode proporcionar três diferentes conjuntos de dados descrevendo a microestrutura da amostra: a) Imagens que representam secções transversais, b) a

estrutura dos poros e c) projeções tridimensionais para evidenciar a diferença de porosidade da amostra (SCHABOWICZ *et al.*, 2016). Segundo Qin *et al* (2016) as imagens obtidas pela microtomografia de raios x são compostas por um grande número de pixels e a resolução é determinada pelos níveis de cinza. Um valor maior desse, levará a uma resolução mais alta, de modo que componentes menores da amostra possam ser identificados.

A utilização das técnicas microestruturais supracitadas e a preparação das respectivas amostras serão aprofundadas nos capítulos pertencentes aos materiais e métodos e resultados do presente trabalho. A fim de apresentar os mais recentes avanços no que diz respeito ao emprego da nanossílica e da sílica ativa na produção do CAD foi realizada uma revisão bibliográfica sistemática, que será objeto de análise e discussão do próximo item.

3.3. Revisão bibliográfica sistemática (RBS)

A revisão bibliográfica sistemática busca analisar nas publicações científicas as novas abordagens sobre um determinado assunto em um período pré-definido podendo mostrar ao leitor os novos caminhos para pesquisa. Segundo (SAMPAIO, 2013), para esse tipo de revisão é importante analisar fontes de buscas diversificadas e representativas do âmbito a fim de englobar maior conteúdo.

Para a realização das buscas da RBS no que concerne ao uso da nanossílica e da sílica ativa nas propriedades do CAD optou-se pelos seguintes websites de pesquisa:

Engineering Village – Conta com um grande banco de dados e disponibiliza a tecnologia de mapeamento para representar as publicações geograficamente. (ENGINEERING VILLAGE, 2017).

Science Direct – Disponibiliza mais de 14 milhões de publicações de mais de 3800 periódicos, o website é uma importante ferramenta em pesquisas de diversas áreas. (SCIENCE DIRECT, 2017).

Scopus – Conta com a maior base de dados de resumos e citações da literatura científica revisada por pares e oferece mecanismos inteligentes para acompanhar a pesquisa científica. (SCOPUS, 2017).

Web of Science – Oferece acesso à mais confiável, integrada e multidisciplinar pesquisa, conectada por meio de métricas de citação de conteúdo vinculado de várias fontes em uma só interface (WEB OF SCIENCE, 2017).

A pesquisa baseou-se em palavras chave em inglês, a fim de obter um número significativo de publicações com origem de diversos países. A primeira etapa compreendeu a pesquisa com o termo “*nanomaterials*” demonstrando-se o número de publicações com a temática em um domínio geral. Logo após, a pesquisa concentrou-se no termo “*nanosilica in concrete*” exemplificando-se outro importante tópico estudado na atualidade. A terceira etapa compreendeu a busca com “*silica fume in concrete*” e a quarta etapa utilizou-se “*concrete with nanosilica and silica fume*” considerando-se a mais valiosa busca. O período de todas as buscas das publicações foi definido fixo entre 2012 e 2017. A fim de organizar e gerenciar todos os artigos científicos coletados com maior qualidade e rapidez utilizou-se o *software Mendeley Desktop*.

Desta forma, com as publicações encontradas e catalogadas pela fonte de busca no *software*, a seleção final teve como base analisar o título, resumo e resultados. O principal critério definiu-se através da temática do uso de a) nanosílica b) sílica ativa c) ambos; para a utilização em concretos e pastas de cimento. Caso contrário, descartou-se o artigo. Outro critério de exclusão baseou-se na repetição do artigo nas fontes de busca, caso selecionado para seleção final o mesmo seria descartado. Os artigos foram captados através do acesso remoto da PUCRS e para contagem final selecionou-se somente os que tinham acesso aberto. Com base nas buscas realizadas entre os meses de setembro a dezembro de 2017, apresenta-se a importância e contextualização dos nanomateriais empregados em concretos e pastas de cimento. Os resultados obtidos através da RBS foram catalogados e encontram-se apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Resultados de todas as etapas e a seleção final da revisão bibliográfica sistemática

| Base de dados | <i>Nanomaterials</i> | <i>Nanosilica in Concrete</i> | <i>Silica Fume in Concrete</i> | <i>Concrete with nanosilica and silica fume</i> | Seleção final |
|----------------------------|----------------------|-------------------------------|--------------------------------|---|---------------|
| <i>Science Direct</i> | 67.231 | 543 | 3.813 | 305 | 14 |
| <i>Engineering village</i> | 62.021 | 124 | 1.168 | 26 | 9 |
| <i>Scopus</i> | 29.673 | 69 | 28 | 37 | 5 |
| <i>Web of Science</i> | 109.886 | 199 | 3199 | 52 | 4 |
| Total | 268.811 | 935 | 8208 | 420 | 32 |

A partir da Tabela 3.1 pode-se perceber o expressivo número de pesquisas com a utilização de nanomateriais, com um total de 268.811 publicações encontradas. Analisando-se as publicações com nanosílica no concreto percebeu-se um número inferior aos demais. Alguns fatores podem ser considerados para esse contexto: a dificuldade de dispersão das partículas quando utilizada de forma coloidal dificultando o uso prático em concretos. Comparando-se com os resultados da sílica ativa que apresentou 8.208 artigos encontrados no total pode-se considerar que a sílica ativa é um material mais utilizado. A sílica ativa é empregada nos estudos de aproveitamentos de resíduos, principalmente para compensar a queda de resistência mecânica e diminuir a porosidade desses concretos.

Os estudos de Pedro *et al* (2017) analisaram o concreto de alto desempenho incorporando agregados reciclados oriundos de resíduos de concreto pré-moldado. A fim de compensar a diminuição da resistência à compressão foram adicionados a mistura sílica ativa com teores variando de 0%, 5% até 10%, obtendo resultados satisfatórios. Através da última busca depreende-se uma queda de artigos encontrados com um total de 420 somente, e na seleção final apenas 32. Para essa diminuição pode-se atribuir aos seguintes fatores: a busca restrita de apenas 5 anos possibilitou encontrar-se aplicações mais avançadas, ou seja, ponderando o material em estudos como argamassas e pastas de cimento para poços de petróleo e gás; diversos artigos obtidos mostraram-se exatamente do conteúdo proposto, concretos com nanosílica e sílica ativa. Entretanto, mesmo com o acesso remoto da PUCRS muitos desses precisavam ser adquiridos, logo optou-se pela exclusão; os artigos selecionados nos websites repetidos foram descartados para seleção final.

A Figura 3.5 exibe os ensaios registrados através dos artigos selecionados pela RBS, demonstrando-se que os ensaios resistência à compressão foram os que mais prevaleceram. A caracterização através da microscopia eletrônica de varredura mostrou-se presente na maioria dos artigos, para corroborar com a hipótese de que a nanosílica exerce influência nas propriedades microestruturais como a formação de C-S-H. Com relação a caracterização com Difração de raios X (DRX), ensaio do efeito da pozolanicidade e o ensaio de calor de hidratação, os artigos que realizaram a substituição do cimento por nanosílica utilizaram os métodos, principalmente nos ensaios de pasta de cimento.

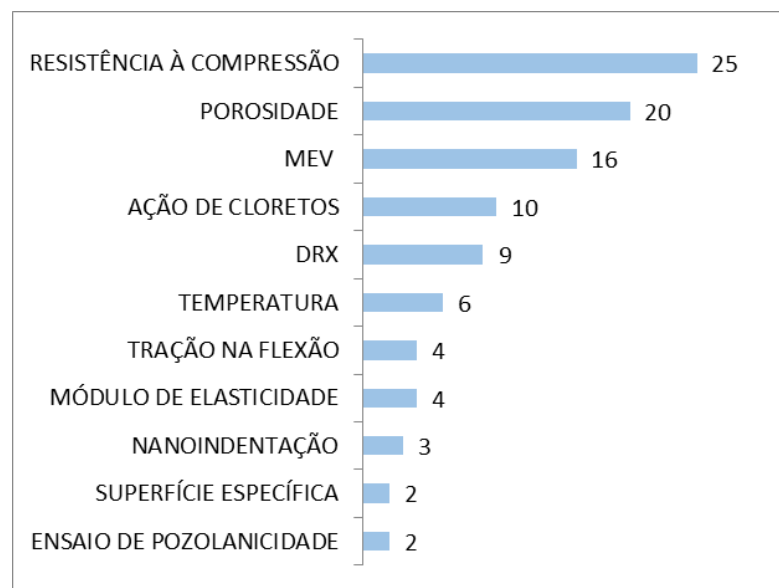


Figura 3.5. Ensaios extraídos de todos os artigos da seleção final

Através da revisão bibliográfica sistemática obteve-se outras informações a respeito do tema. Singh *et al* (2013) avaliaram a quantidade de formação de CH em pastas de cimento, a partir da análise termogravimétrica (TGA), considerando uma adição de 5% de nanosílica e 5% de sílica ativa as duas adições contribuíram para formação de gel C-S-H mais denso. O mesmo estudo ainda avaliou adição de 3% de nanosílica, onde melhorou a resistência aos íons cloretos em até 43% enquanto a sílica ativa melhorou apenas 15%. Na revisão proposta por Juenger e Siddique (2015) os autores citam o Concreto de ultra alto desempenho - *Ultra high performance concrete* - (UHPC) como material de excelente durabilidade além de alta resistência, devido ao baixo teor da relação a/c e a adição de materiais com efeitos de preenchimento de poros e desenvolvimento de reação pozolânica, como a sílica ativa

e o calcário em pó. Gesoglu *et al* (2016) observaram que a combinação de nanosílica e sílica ativa simultâneas apresentou melhora nas características dos concretos UHPCS em relação à incorporação da adição do material isolado. A adição de apenas 2% de nanosílica aumentou significativamente a resistência à compressão em cerca de 8%, aos 90 dias. De acordo com esta RBS, em relação a utilização de nanosílica e sílica ativa os autores procuraram realizar análises microestruturais em conjunto com a caracterização dos compósitos cimentícios, e alguns ensaios de durabilidade devido a excelente pozolanicidade dos materiais. A partir dos artigos extraídos na penúltima busca da RBS, porém não selecionados para contagem final, obtiveram-se diversas pesquisas mostrando aplicações inovadoras. Com estudo da aplicação de nanosílica e sílica ativa, observa-se que outras aplicações estão sendo consideradas, inclusive para pasta de cimento em poços de petróleo e gás. A Figura 3.6 apresenta três artigos com a utilização de nanosílica, mostrando-se um material com grande potencial, entre os nanomateriais é um dos mais aplicados em compostos cimentícios devido a sua grande reatividade.

| Título | Autores | Resultados |
|--|------------------------------|--|
| The effect of nanosilica addition on flowability, strength and transport properties of ultra high performance concrete | Ghafari <i>et al</i> (2014) | A microscopia revelou que a adição da nanosílica contribuiu para a diminuição da zona de transição de concretos de ultra alto desempenho |
| The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement | Choolaei <i>et al</i> (2012) | A nanosílica melhorou a microestrutura e garantiu o aumento da resistência à compressão da pasta de cimento |
| Crystallization of calcium silicate hydrates on the surface of nanomaterials | Li <i>et al</i> (2017) | A nanoestrutura do C-S-H demonstrou-se mais cristalina através das adição de nanomateriais |

Figura 3.6. Alguns dos artigos com aplicações inovadoras

4. MATERIAIS E MÉTODOS: ARTIGO

O Procedimento experimental desse estudo, os resultados e a discussão estão apresentados neste capítulo em forma de artigo submetido na revista *Construction and Building MATERIALS*, submetido no dia 20 de março de 2019, conforme anexo A.

MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF HIGH-PERFORMANCE CONCRETES WITH NANOSILICA AND SILICA FUME

Jéssica Zamboni Schiavon (1); Pietra Moraes Borges (2); Sérgio Roberto da Silva (3); Jairo José de Oliveira Andrade (4)

(1) *Civil Engineer, M.Sc candidate, Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Brazil (PGETEMA/PUCRS), Brazil. e-mail: jessica.squiavon@acad.pucrs.br*

(2) *Undergraduate student, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Brazil (PUCRS), Brazil: e-mail: pietra.borges@acad.pucrs.br*

(3) *Civil Engineer, D.Sc. candidate, Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul, Brazil (PGETEMA/PUCRS). Brazil: e-mail: sergio.roberto@acad.pucrs.br*

(4) *Graduation Program in Materials Engineering and Technology, Pontifical Catholic University of Rio Grande do Sul (PGETEMA/PUCRS), Brazil. e-mail: jairo.andrade@pucrs.br*

PUCRS – Av. Ipiranga, 6681, Building 30, Office A/228. Porto Alegre – RS – Brazil. ZIP Code:90619-900

Highlights

1. The microstructure and the interfacial transition zone of concrete with nanosilica and silica fume were evaluated.
2. The effects of nanosilica and silica fume on the macro- and microstructural properties of concretes were analyzed through macro- and microscale testing.
3. The elastic modulus of the concretes was evaluated using the nanoindentation technique.
4. The addition of silica fume promoted a denser and more uniform transition zone in these concretes.

Abstract

The use of nanomaterials in concrete has shown promise, as the use of several types of these materials in cementitious compounds have been found to guarantee greater physical-mechanical properties and improvement in concrete microstructure. The use of mineral admixtures like nanosilica and silica fume ensures the improvement of interfacial transition zone (ITZ) between aggregate and paste, which is a weaker part in high-performance concrete (HPC). In this way, the present work intends to evaluate the performance of nanosilica and silica fume in properties of HPC in macro and microstructural properties. Were evaluated the mechanical properties (compressive strength and elastic modulus) and microstructural properties through nanoindentation, scanning electron microscopy, X-ray microtomography and atomic force microscopy of concretes with 1.5 and 3% of nanosilica and 5% and 10% of silica fume. The results indicated that with the use of mineral admixtures the compressive strength and elastic modulus of concrete increase significantly. The microstructural investigations showed that the nanosilica and silica fume leads to a densification of ITZ, which was the main responsible for the improvement of HPC performance.

Keywords: high-performance concrete, interfacial transition zone, silica fume, nanosilica, microstructural properties.

1 INTRODUCTION

Portland cement concrete is a material that presents a highly complex and heterogeneous microstructure that is influenced mainly by the type, amount, shape, and distribution of the present phases at the microstructural level. Many studies have shown that between aggregate and concrete paste there is an interfacial transition zone (ITZ), which represents a small region of thickness 10–50 μm and is considered to be weaker than the other components of concrete, predominated by calcium hydroxide (CH) crystals and microcracks [1-4].

The presence of supplementary cementitious materials (SCM) in concrete provides the increasing of the calcium silicate hydrates (C-S-H) production and consequently improving the physical-mechanical properties of ITZ, being important in HPC performance [5-7]. The ground-granulated blast-furnace slag (GGBFS), fly ash, metakaolin, rice husk ash and silica fume are the main SCM used, being extensively studied by many researchers among the past decades [8-18]. Between these SCM, the silica fume presents the advantage for use in HPC mainly due to elevated specific surface and the amount of amorphous silica, increasing the formation of hydrated products at early ages. There a lot of investigations performed showing the benefic effects of silica fume incorporation in concrete properties, whose action mechanism is well known and extensively reported in literature [19-28].

The incorporation of nanomaterials in concrete has similar effect to the performance of materials in micro scale such as metakaolin and silica fume. The essentially difference is that the size of materials is reduced to nanoscale. Today, nanosilica is another nanomaterial that has been studied by many researchers, mainly because of the increase in the hydration rate of cement due to its significant pozzolanic reaction effect, compared with silica fume. The small particle size of nanosilica, and specifically its surface, acts as a nucleation point for C-S-H formation [7]. According to Said et al. [29] nanosilica can be found in the form of colloidal suspension and as compacted dry grains. The incorporation of nanosilica in solution is most effective considering the adequate particle dispersion in concrete mass, which decreases the agglomeration and is preferable for practical purposes. Many investigations performed previously showed the beneficial influence of nanosilica in the properties of concretes and mortars [19-21]. Nili and Ehsani [30] verified, through microstructural investigations, that the addition of 5% nanosilica increases the compressive strength of concrete, mainly owing to the improvement in the interfacial transition zone (ITZ). Similar results were found by Xu, Wang, and Zuo [31], which investigated the relationship between the macro- and microscale properties of concretes with the addition of 1% nanosilica. The results showed an increase in the compressive strength and Young's modulus of concretes after three days.

On the other hand, important information about the hydration process and the improvement in ITZ properties has been provided by some new innovative techniques, such as backscatter electron (BSE) imaging, thermal gravimetric analysis (TGA), nuclear magnetic resonance (NMR), small-angle neutron and X-ray scattering, and atomic force microscopy [32]. The nanoindentation technique was first used in investigations of homogeneous materials but nowadays is widely used to investigate the properties of heterogeneous materials at the nanoscale level, allowing the characterization of different regions, mainly in concretes and mortars [31-34]. Luo et al [35] noted the great challenge in the determining properties in concrete, a multiphase and multiscale material. In an extensive review, Hu and Li [36] presented the different applications, advantages, and disadvantages of nanoindentation for microstructural investigation in cementitious materials. According to the authors, the results are extremely dependent of the sample surface preparation technique used to obtain the reliable nanoindentation data. The quality of a polished sample surface is crucial to the results of hardness and elastic modulus measured by nanoindentation [37]. Furthermore, some concrete phases can present similar values of nanoindentation but with different chemical compositions [35]. In those cases, the use of other coupling characterization

techniques is valuable for minimizing the uncertainty related to the identification of compounds in cement-based materials.

Nowadays, it is becoming more evident that the use of various techniques simultaneously to obtain proper results are necessary, considering the complexity related to the determination of material properties at the microscale level. There are few information in literature about this issue, as understanding the highly complex phenomena that occurs in cement-based materials presents challenges. In this way, the present investigation aims to contribute to the understanding of the effect of nanosilica and silica fume on the macro- and microscale properties of high-performance concrete, considering the synergic point of view of using different microstructural techniques simultaneously.

2 EXPERIMENTAL PROCEDURE

2.1 Materials

Brazilian early-age Portland cement—similar to ASTM Type C 150 III [38]—was used in concrete mixtures, presenting a specific surface, bulk density, and compressive strength at 28 days equal to 3.07 g/cm^3 , 0.98 g/cm^3 , and 52.3 MPa , respectively. Silica fume was used in colloidal suspension at a proportion of 50:50, with a diameter varying between 200 nm and $1 \text{ }\mu\text{m}$ and a specific surface equal to $20000 \text{ m}^2/\text{kg}$. Its properties, provided by the manufacturer, are presented in Table 1.

Table 1: Description of silica fume

| Property | Result |
|--|------------------|
| Appearance | Dark grey liquid |
| SiO ₂ , % | 94.5 |
| Loss of ignition, % | 2.2 |
| Alkaline equivalent Na ₂ O, % | 0.2 |
| Solid content, % | 49 |
| Sieve 45 μm (325 Mesh), % | 0.2 |
| Bulk density, (g/cm^3) | 1.38 |
| Viscosity, (s) | 7.1 |
| pH | 7.1 |

Stabilized nanosilica was also used in a colloidal dispersion in a polycarboxylate-based superplasticizer with particles sizes between 200 nm and 1000 nm, in which the information about its characteristics, also provided by the manufacturer, are presented in Table 2.

Table 2: Description of stabilized nanosilica

| Property | Result |
|-----------------------------------|-------------|
| Homogeneity | Homogeneous |
| Water-soluble chlorides, % | 0.15 |
| Bulk density (g/cm ³) | 1.06 |
| pH | 3.1 |
| Solid content, % | 30.2 |

For the concretes that did not contain stabilized nanosilica, a polycarboxylate-based superplasticizer was used to maintain adequate workability, with the information described in Table 3.

Table 3: Description of superplasticizer additive

| Property | Result |
|------------------------------------|---------------|
| Appearance | Orange liquid |
| Solid content, % | 49 |
| Specific mass (g/cm ³) | 1.1 |

The fine aggregate used was sand river, and the coarse aggregate was of basaltic origin. Their characteristics are presented in Table 4.

Table 4: Characteristics of aggregates used

| Test | Fine aggregate | Brazilian standard | Coarse aggregate | Brazilian standard |
|--|----------------|--------------------|------------------|--------------------|
| Apparent specific gravity (g/cm ³) | 2.60 | NBR NM 52 [39] | 2.92 | NBR NM 53 [40] |
| Bulk Density (g/cm ³) | 1.50 | NBR NM 45 [41] | 1.54 | NBR NM 45 [41] |
| Fineness modulus | 2.56 | NBR NM 248 [42] | 7.01 | NBR NM 248 [42] |
| Maximum size (mm) | 4.75 | | 19 | |

2.2 Method

Several proportioned mixes were designed to evaluate the effect of silica fume and nanosilica in three concrete classes, depending on their water/binder (w/b) ratio: 0.25 (class C1), 0.30 (class C2), and 0.35 (class C3). These w/b values are similar to those considered in Goldman and Bentur [43], Husem and Gozutok [44], Du et al [45], and Chithra et al [46]. Two levels of nanosilica (1.5% and 3%) and silica

fume (5% and 10%) were used in the proportioned concrete, similar to those used in previous studies, such as Khaloo et al [47] and Jalal et al [48]. Furthermore, to optimize the amount of concrete mixtures, a fractional factorial project was used, with the consideration that only some of the total amount of tests was performed. Analysis of variance (ANOVA) was used to verify if the nanosilica and silica fume content presented a statistically significant effect on the properties investigated, in which a confidence level of 95% was adopted for all analysis performed. A non-linear estimation model was developed for the compressive strength and elastic modulus from the obtained experimental data. The mix proportioning method proposed by Aitcin [49], specifically developed for high-performance concretes, was used, and the mix design used is presented in Table 5.

Table 5: Proportioned mixes of investigated concretes

| Mix design | w/b | SF (%) | NS (%) | Content (kg/m ³) | | | | |
|---------------|------|--------|--------|------------------------------|-------------|------------|----------------|------------------|
| | | | | Cement | Silica fume | Nanosilica | Fine aggregate | Coarse aggregate |
| C1-SF0-NS0 | 0.25 | 0 | 0 | 520 | 0 | 0 | 874 | 989 |
| C1-SF10-NS0 | 0.25 | 10 | 0 | 468 | 52 | 0 | 821 | 989 |
| C1-SF5-NS1.5 | 0.25 | 5 | 1.5 | 494 | 26 | 7 | 854 | 989 |
| C1-SF0-NS3 | 0.25 | 0 | 3 | 520 | 0 | 16 | 876 | 989 |
| C1-SF10-NS3 | 0.25 | 10 | 3 | 468 | 52 | 14 | 822 | 989 |
| C2-SF5-NS0 | 0.3 | 5 | 0 | 412 | 22 | 8.23 | 926 | 989 |
| C2-SF0-NS1.5 | 0.3 | 0 | 1.5 | 433 | 0 | 7 | 954 | 989 |
| C2-SF5-NS1.5 | 0.3 | 5 | 1.5 | 412 | 22 | 6.26 | 931 | 989 |
| C2-SF10-NS1.5 | 0.3 | 10 | 1.5 | 390 | 43 | 5.84 | 909 | 989 |
| C2-SF5-NS3 | 0.3 | 5 | 3 | 412 | 22 | 12 | 927 | 989 |
| C3-SF0-NS0 | 0.35 | 0 | 0 | 371 | 0 | 0 | 1001 | 989 |
| C3-SF10-NS0 | 0.35 | 10 | 0 | 334 | 37 | 0 | 963 | 989 |
| C3-SF5-NS1.5 | 0.35 | 5 | 1.5 | 353 | 19 | 5 | 987 | 989 |
| C3-SF0-NS3 | 0.35 | 0 | 3 | 371 | 0 | 11 | 1003 | 989 |
| C3-SF10-NS3 | 0.35 | 10 | 3 | 334 | 37 | 10 | 964 | 989 |

2.3 Performed tests

The casting of concretes was defined as NBR 5738 [50] using 9 cylindrical specimens (10 × 20 cm) for each mix design. After 24 hours, the specimens were demoulded and placed submerged in water until the ages for mechanical tests. The ages were defined at 7 and 28 days for the compressive strength tests and at 28 days for the elastic modulus, following the criteria of NBR 5739 [51] and NBR 8522 [52], respectively. Table 6 presents the macrostructural tests performed in this study.

Table 6: Tests of mechanical properties

| Properties | Specimens | Age (days) |
|----------------------|-----------------------------|------------|
| Compressive strength | 4 specimens (10 mm × 20 mm) | 7 and 28 |
| Elastic modulus | 5 specimens (10 mm × 20 mm) | 28 |

To evaluate the microstructure of the concretes at 28 days, the samples were analyzed to evaluate the transition zone and the densification effect in the ITZ. Thus, samples of the central part of the test specimen were analyzed, for which Table 7 summarizes the tests performed as well as the necessary size of each sample according to the equipment used.

Table 7: Microstructural tests

| Description | Goals | Equipment and features | Sample size |
|--|---|---|--|
| Scanning Electron Microscopy (SEM) with Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) | Analyze the transition zone and the hydrated products of the concrete paste | (Inspect F50 – FEI), working voltage 0.3 to 30 kV and point resolution of 1.2 nm | 0.5 cm × 0.5 cm |
| X-ray Microtomography | Verify the porosity | (SkyScan 1173–Bruker), operating voltage of 50 kV, electric current of 0.3 mA and resolution of 10 μm. | 1.0 cm × 1.0 cm |
| Atomic Force Microscopy (AFM) | Observe the roughness of the sample | (Dimension Icon PT – Bruker), frequency of 525 kHz and k (constant) in 200 N/m | Approximately 1.5 cm × 1.5 cm, after the inlay: 3.0 cm |
| Nanoindentation | Evaluate the modulus of elasticity | (HV100 – Fischerscope - Helmut-Fischer Inc®), resolution of 2 nm in depth and penetrator with Berkovich geometry. | Approximately 1.5 cm × 1.5 cm, after the inlay: 3.0 cm |

For the scanning electron microscopy (SEM) technique, the concrete samples were broken into small fragments, identified, and dried in an oven, remaining at a temperature of 100°C for 24 hours. After this period the samples were covered with a thin layer of carbon for later analysis.

The X-ray microtomography test improve the identification of the porosity of cementitious materials in a non-destructive way, applied in the recent studies of Qsymah et al [53], Skarzynski and Suchorzewski [54], Thomas et al [55], and Plessis and Boshoff [56]. Samples do not require special preparation for the test and should be of small size. The procedure was divided into two phases. Initially, the samples were used to obtain 3D images and a visualization of the pores. Then, the sequence of another part of the sample was cut to collect the paste in which the porosity was to be determined, as the amount of aggregate varies for each piece of sample and may indicate an incorrect result as the aggregate is considered without porosity by the software. The same was reported in the study of Thomas et al [55], in which it was demonstrated that the microtomography examination did not indicate any porosity for the aggregate. The images were captured by the microtomograph with a resolution of 10 μm and were later edited in the Data Viewer software, in which a sample size of $5 \times 5 \times 5$ pixels was adopted for the region of interest, where more pores were considered to reside. CT-Vox and CTvol software were used to generate 3D models, and CTan software was used to calculate the porosity.

To obtain more reliable results, it is necessary to couple the nanoindentation to other microstructural techniques. After the analysis, the use of the optical microscope, and the selection of the ITZ, the samples were selected and separated for further preparation. For nanoindentation in cementitious materials, the preparation of the sample requires additional care due to the heterogeneity of the constituent materials. After the samples were cut with a diameter of approximately 15 mm, they were rinsed with isopropyl alcohol and left in an oven at constant temperature. The dried samples were embedded using acrylic resin. After resin solidification, the sanding process was conducted using 80–820-mesh silicon carbide sandpaper. After the sanding step, the sample was polished with 1- and 0.3- μm alumina paste. The samples were then passed through an ultrasonic bath in ethanol to remove particles from the other processes. Figure 1 shows a sample of concrete containing 10% silica fume and 0.25 w/b after the preparation process.



Figure 1: Sample of the prepared concrete for nanoindentation analysis

Then, with the interface identified and the region to be analyzed selected, the roughness analysis was performed through AFM. The scanning size was chosen as $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$, with the aid of a coupled optical microscope. The scanning frequency used was 0.399 Hz, using the Tuk 525A Bruker probe in peak force tapping mode, and the obtained images were edited with the NanoScope Analysis software. According to Němeček [57] and Constantinides et al [58], nanoindentation is related to the measurement of the load-displacement ratio using a very small (usually diamond) tip pressed against the material to be analyzed. From the obtained depth versus load graph, two elastic properties can be retrieved, the

hardness (H) and the indentation modulus (M), which are calculated according to Equations 1 and 2, respectively.

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad \text{Equation 1}$$

$$M = \frac{S\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \quad \text{Equation 2}$$

Where P_{max} corresponds to the peak load (N), A is the projected area in contact with the peak area (m^2), and S is the contact stiffness calculated as the initial slope of the discharge curve (mN). The elastic modulus E (GPa) can be derived from the indentation modulus M (GPa), where ν represents the Poisson coefficient of the material, i.e., the ratio between the transverse and longitudinal specific deformation, and ν_{in} and E_{in} are the elastic constants of the indenter material ($E_{in} = 1000$ GPa, $\nu_{in} = 0.07$), shown in Equation 3.

$$\frac{1}{M} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_{in}^2}{E_{in}} \quad \text{Equation 3}$$

In this study, the nanoindentation was performed with the FischerScope H100VP XY, using the Berkovich penetrator with a 50 mN load, 40 s time, and retention time at a maximum load of 5 s. To obtain the elastic modulus, the regions of the transition zone with the most uniform interface and predominance of cement paste were chosen. The nanoindentation initiated with points from the aggregate towards the transition zone, totaling 16 indentation points. The number of indentations was similar to that used by Teixeira et al [59], in which 20 indentations were used. Figure 2 shows a diagram of the nanoindentation measurements performed, which varied by a range of 10 μm between the points, with 4 areas delimited per sample. In this investigation, the position of the aggregate during the nanoindentation process was clearly identified. However, because of the heterogeneity of the samples and the irregularity of the contour of the coarse aggregate, the points near the aggregate may present a discrepancy in the expected elastic modulus values for that region.

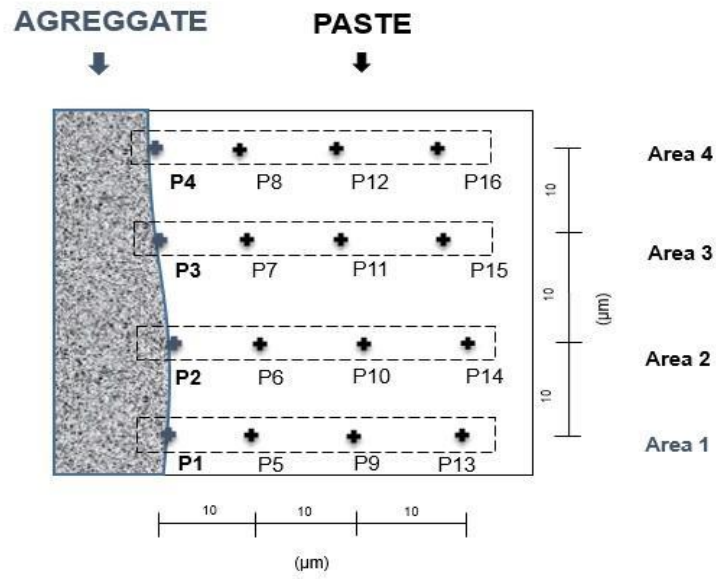


Figure 2: Distribution of nanoindentation points

3 RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Compressive strength (f_c) and elastic modulus (E_c)

The models for f_c and E_c developed through the experimental data are presented by Equations 4 and 5, respectively.

$$f_c = -1018.47 + 208.68 \times Age - 338.22 \times \frac{w}{b} + 4.07 \times NS - 6.44 \times SF + 26.95 \times \frac{w}{b} \times SF - 5.94 \times Age^2 - 0.76 \times NS^2 \quad \text{Equation 4}$$

$$R^2 = 0.89$$

$$E_c = 65.4556 - 64.8823 \times \frac{w}{b} + e^{(0.4494 \times \frac{w}{b} \times SF)} + 11.3464 \times \frac{w}{b} \quad \text{Equation 5}$$

$$\times NS$$

$$R^2 = 0.88$$

where

f_c = compressive strength (MPa), E_c = elastic modulus (GPa), NS = nanosilica (%), SF = silica fume (%), Age = age of samples, and w/b = water/binder ratio.

The R^2 determined for each model was greater than or equal to 0.88, meaning that at least 88% of variability in the properties investigated can be explained by the model. In Table 8, the ANOVA results for the models are presented.

Table 8: ANOVA for the models

| Response | Source | Sum of squares | Degrees of freedom | Mean square | F-test | p-value |
|----------|------------|----------------|--------------------|-------------|----------|----------|
| f_c | Model | 112612.1 | 8.0 | 14076.51 | 327.5529 | 0.000000 |
| | Residual | 687.6 | 16.0 | 42.97 | | |
| | Total | 113299.7 | 24.0 | | | |
| E_c | Regression | 33879.76 | 5.0 | 6775.952 | 4511.956 | 0.000000 |
| | Residual | 10.51 | 7.0 | 1.502 | | |
| | Total | 33890.27 | 12.0 | | | |

Considering the model presented in Equation 4, Figure 3 represents the effect of silica fume on the compressive strength of concretes with 3% nanosilica at 7 and 28 days for all w/b ratios investigated.

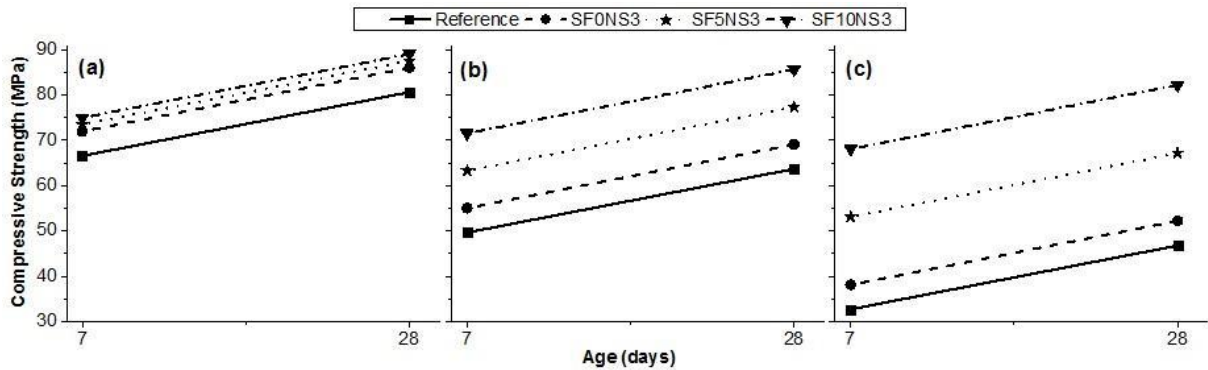


Figure 3: Effect of silica fume on the compressive strength of concretes with 3% nanosilica: (a) w/b = 0.25; (b) w/b = 0.30; (c) w/b = 0.35

Figure 4 presents the effect of nanosilica incorporation on compressive strength of concretes with 10% of silica fume for w/b = 0.25, 0.30, and 0.35.

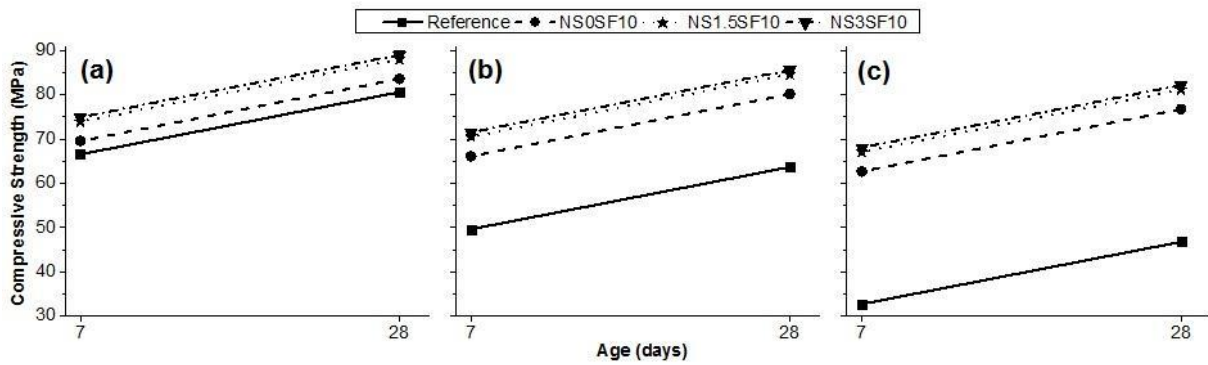


Figure 4: Effect of nanosilica on the compressive strength of concretes with 10% silica fume: (a) $w/b = 0.25$; (b) $w/b = 0.30$, and (c) $w/b = 0.35$

An increase in the compressive strength was observed with the addition of silica fume and nanosilica in concrete, as shown in Figure 3. Compared with the reference concrete, the C3-SF10-NS3 showed an increase in resistance of 75.6% at 28 days. The concrete using only 10% silica fume (C3-SF10-NS0) exhibited a resistance value equal to 76.75 MPa, 60% highest than reference concrete (46.79 MPa) at 28 days. These results presented similar tendency to those obtained by Elahi et al [60], which found a 102% increase in the compressive strength of concrete using 7.5% silica fume at the same age. The C2-SF0-NS3 concrete showed an increase in compressive strength of only 8.5% when compared to the reference concrete (C2-SF0-NS0). When producing a high-performance concrete and when the content of nanosilica is higher, there is a higher generation of C-S-H due to its higher reactivity, allowing the hydration products to grow on their surfaces, forming a more dense C-S-H gel. However, as the addition of nanosilica can significantly increase the viscosity of the cement mixtures, a large amount of air can be trapped in the concrete, which can increase the porosity of the material [61].

Figure 4 shows this behavior in a similar way in the HPC, in which the increase in nanosilica content from 1.5% to 3% did not have a significant effect on the compressive strength for all w/b investigated. Although the high reactivity of the nanosilica particles increases the initial resistance of the concrete, when the content of nanosilica is high, the effect does not appear as significant [30]. With the reduction in the w/b ratio to 0.25, the additives together did not present such a significant effect. The use of 10% silica fume and 3% nanosilica resulted in a 10.5% increase in compressive strength at 28 days as compared to the reference concrete. From the results of compressive strength, it can be stated that the ideal content for the use of stabilized nanosilica would be near 1.5% in concrete, which optimizes the properties and provides material savings in concrete structures.

The behavior of the elastic modulus in concrete with 3% nanosilica and the addition of different amounts of silica fume can be observed in Figure 5, while in Figure 6 the effect of the addition of nanosilica on the elastic modulus of concrete with 10% silica fume added is presented.

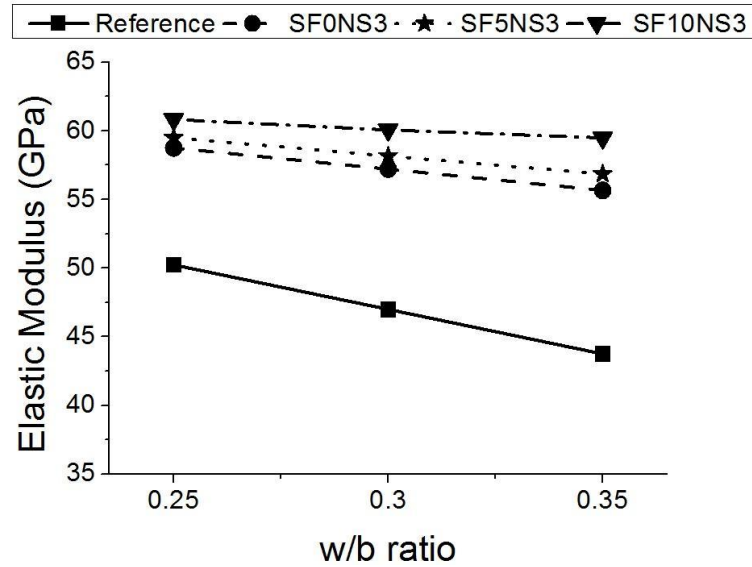


Figure 5: Effect of silica fume on the elastic modulus (E_c) in concrete with 3% nanosilica

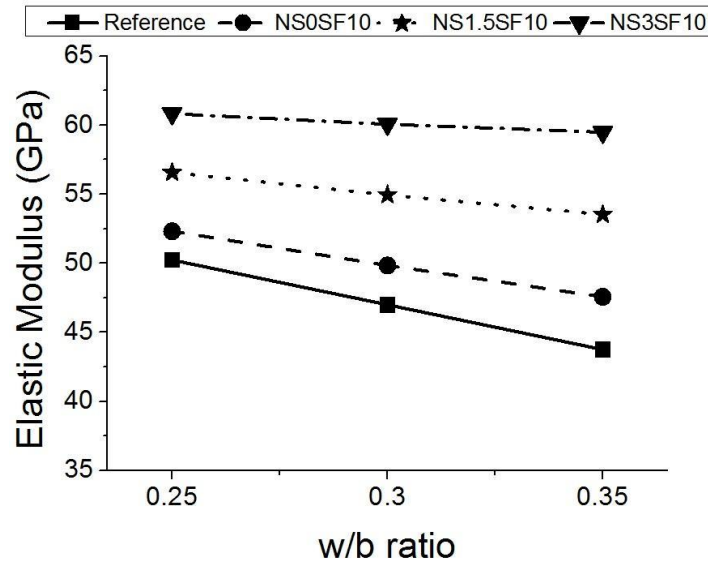


Figure 6: Effect of nanosilica on the elastic modulus (E_c) in concrete with 10% of silica fume added

The elastic modulus at 28 days increased as w/b was reduced from 0.35 to 0.25. With the addition of 10% silica fume and 3% of nanosilica, the elastic modulus increased by 21.1% in relation to the reference concrete at w/b = 0.25. Meanwhile, for w/b = 0.30 and 0.35, the increase was 27.9% and 36%, respectively. Piasta et al [62] found that the elastic modulus of the high-performance concrete with w/b = 0.28 was 47.1 GPa, while the elastic modulus of the concrete with 1% nanosilica showed an increase of 13%, attributed to the effects of nanosilica modification on the microstructure [31].

As the trend of the results of both f_c and E_c are consistent, that is, as the silica fume and nanosilica content were incorporated into the concretes, an improvement in the properties occurred. Analyses were performed to verify the effect of such changes in the microstructure of some selected concretes, and these are presented in the following sections.

3.2 Atomic force microscopy and nanoindentation

In Figure 7 and 8, the ITZ areas selected by optical microscopy for realization of the AFM analysis are presented.



Figure 7: Optical microscopy images of concrete ITZs ($w/b = 0.35$): (a) C3-SF0-NS0, (b) C3-SF10-NS0, (c) C3-SF0-NS3

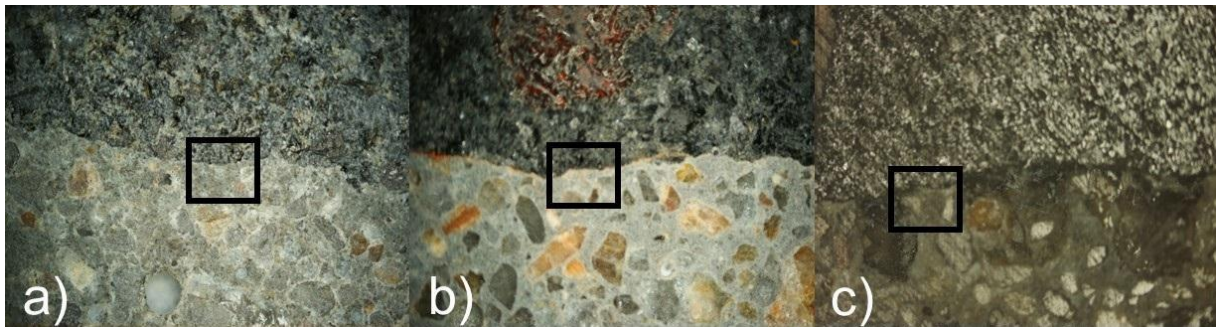


Figure 8: Optical microscopy images of concrete ($w/b = 0.25$) ITZs: (a) C1-SF0-NS0, (b) C1-SF10-NS0, (c) C1-SF0-NS3

To verify the surface quality after sample polishing, surface topography for concretes in proximity of the ITZ was conducted, in which the results for concretes with $w/b = 0.35$ and 0.25 are presented in Figures 9 and 10, respectively.

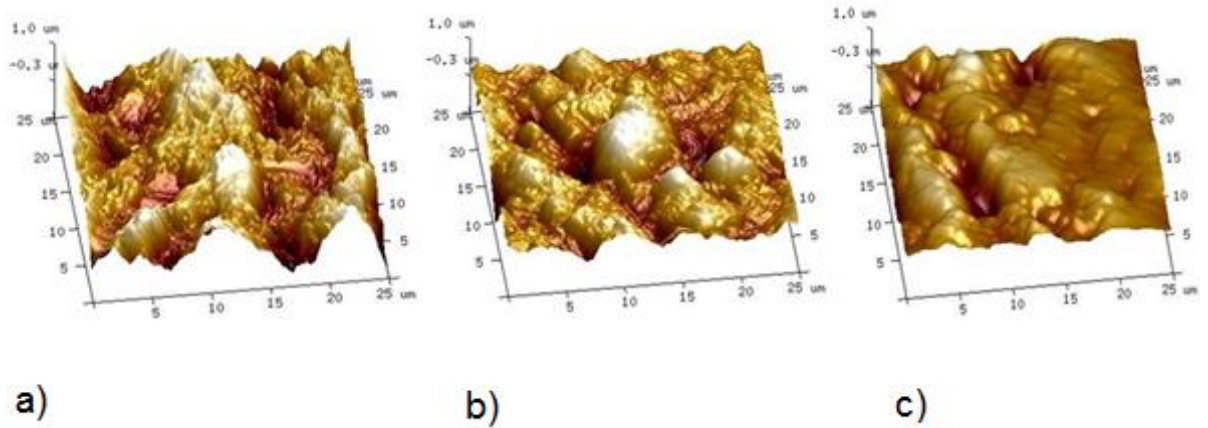


Figure 9: AFM 3D topography image of concretes with $w/b = 0.35$: (a) C3-SF0-NS0, (b) C3-SF10-NS0, (c) C3-SF0-NS3

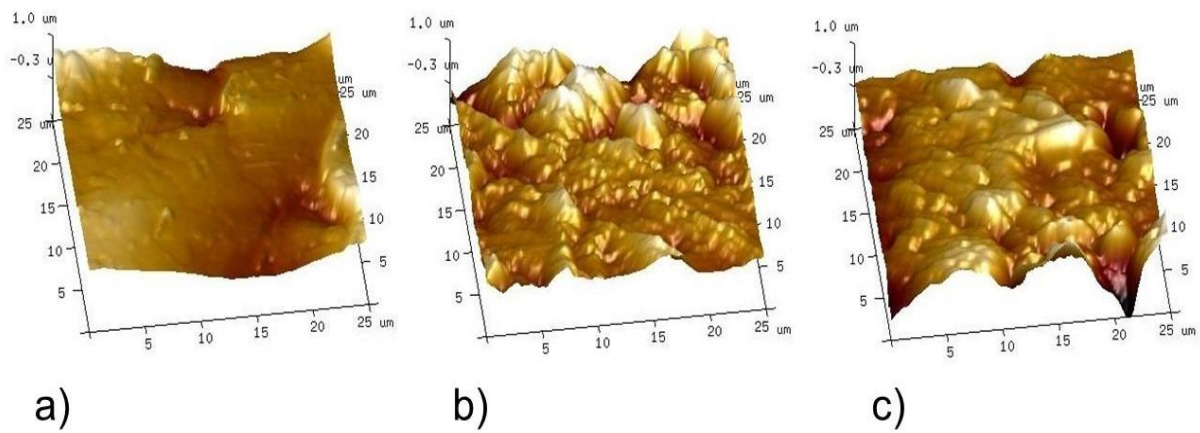


Figure 10: AFM 3D topography image of concretes with $w/b = 0.25$: (a) C1-SF0-NS0, (b) C1-SF10-NS0, (c) C1-SF0-NS3

The AFM images showed high variations in surface roughness, mainly due to the porosity and heterogeneity of the ITZ through the scanning area [63]. All images were analyzed digitally to determine a mean roughness value obtained from 5 individual scans. In Table 9, the average RMS values (R_q) from the ITZs of the concretes are presented.

Table 9: Mean roughness of investigated samples

| Sample | Rq (nm) |
|-------------|---------|
| C3-SF0-NS3 | 219 |
| C3-SF10-NS0 | 297 |
| C3-SF0-NS0 | 285 |
| C1-SF0-NS3 | 259 |
| C1-SF10-NS0 | 204 |
| C1-SF0-NS0 | 185 |

The results showed that the average roughness presented a considerable variation, between 185 and 297 nm, considering the sizes of $25 \mu\text{m} \times 25 \mu\text{m}$. These values were similar as those determined by Wang et al. [64], showing that ITZ displays a high roughness (120–475 nm). In a similar work, Siddique et al [63] found values between 75 and 200 nm by $10 \times 10 \mu\text{m}$ ITZ scanning. Hu and Li [36] and Miller et al. [65] obtained surface roughness results in cementitious pastes of approximately 100 nm for a $50 \times 50 \mu\text{m}$ area.

It should be considered that the concrete samples are heterogeneous and porous, presenting a tendency of greater roughness, with significant variability in several places in the same sample [64]. The images obtained by the AFM reflect a more complex system, emphasizing a larger set of contact zones between hydrated phases on account of the pozzolanic effect [66].

After the measurements were taken, the region with the least roughness was chosen for observation through the optical microscope and later delimitation for the nanoindentation test. To identify the different phases in the transition zone, the values of the indentation module intervals presented by several authors were used, as shown in Table 10. It should be noted that, in addition to the unhydrated cement, the highest elastic modulus results correspond to the aggregates, because they have greater rigidity [67]. The results found by Sakulich and Li [68] revealed granite aggregate modulus values varying from 104.2 to 117 GPa.

Table 10: Indentation modulus (in GPa) adopted as reference

| Phase | Li et al [69] | Xu et al [31] |
|-------------------------|---------------|---------------|
| Pores | 7 | 4.6 |
| C-S-H low density (LD) | 15–20 | 15.1 |
| C-S-H high density (HD) | 21–33 | 24.1 |
| CH | 34–50 | 39 |
| Unhydrated cement | > 50 | 84.1 |

Thus, Figures 11 and 12 show the results of the nanoindentation test, considering the mean of the results of all areas for each distance traveled in the concrete samples (as shown in Figure 2) for $w/b = 0.35$ and 0.25 , respectively.

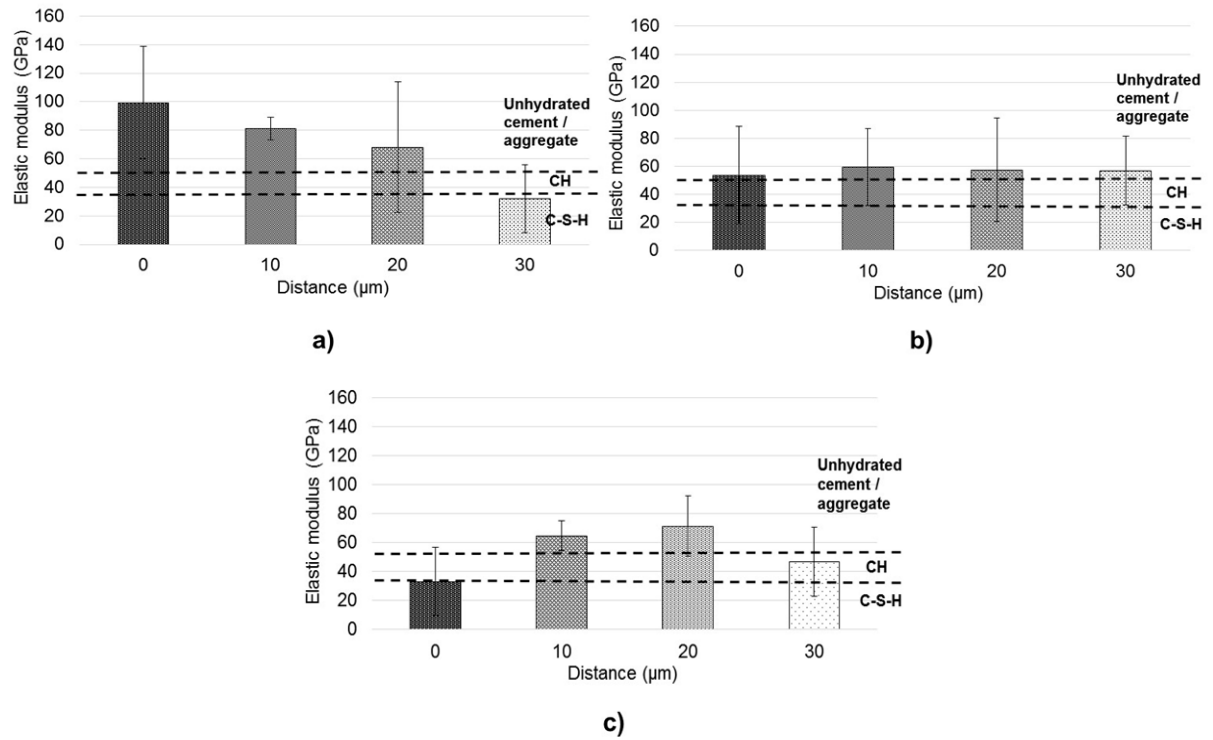


Figure 11: Mean results of modulus distribution across the ITZ for concretes with w/b = 0.35: (a) C3-SF0-NS0, (b) C3-SF10-NS0, (c) C1-SF0-NS3

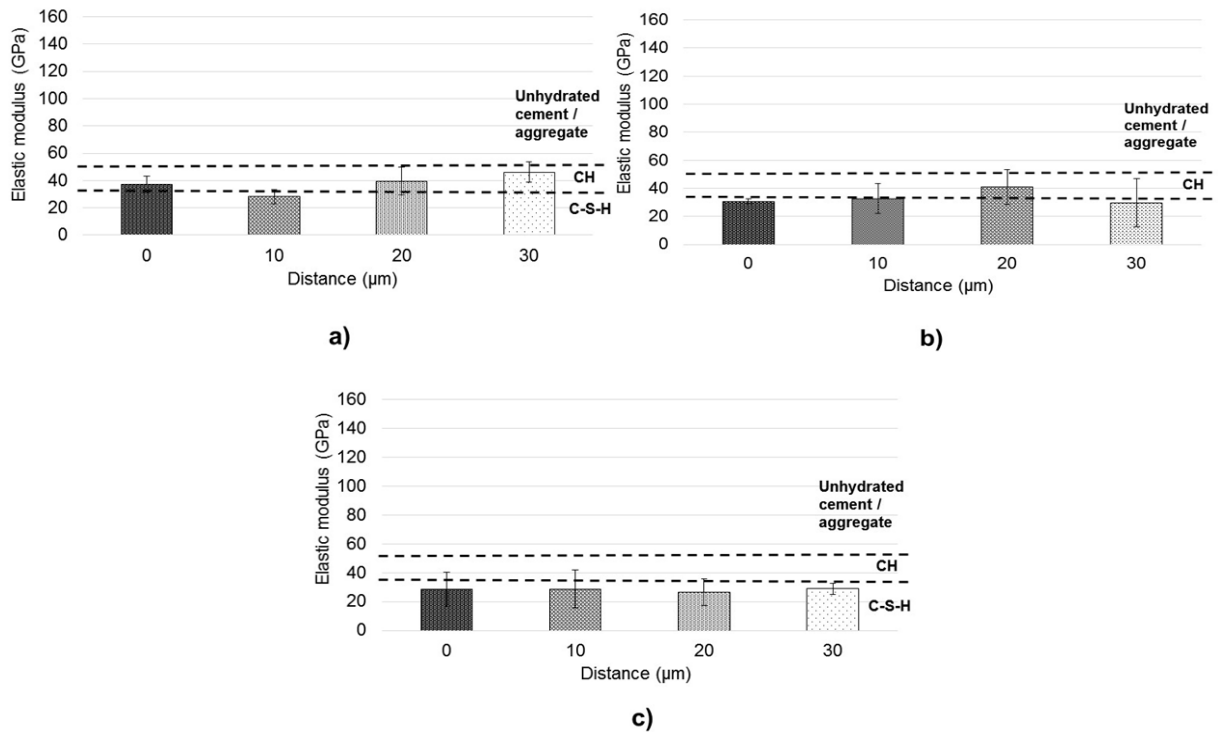


Figure 12: Mean results of modulus distribution across the ITZ for concretes with w/b = 0.25: (a) C1-SF0-NS0, (b) C1-SF10-NS0, (c) C1-SF0-NS3

The averages of the nanoindentation results show a decrease in the modulus of elasticity as the distance from the transition zone increases (Figure 11(a)). The results of the concretes with silica fume (b) and nanosilica (c), however, show similar values. The same test was repeated for the concretes with $w/b = 0.25$ (Figure 12), and the results were below 50 GPa.

The individual modulus of elasticity results obtained by the nanoindentation tests on the concrete samples for $w/b = 0.35$ are shown in Figure 13.

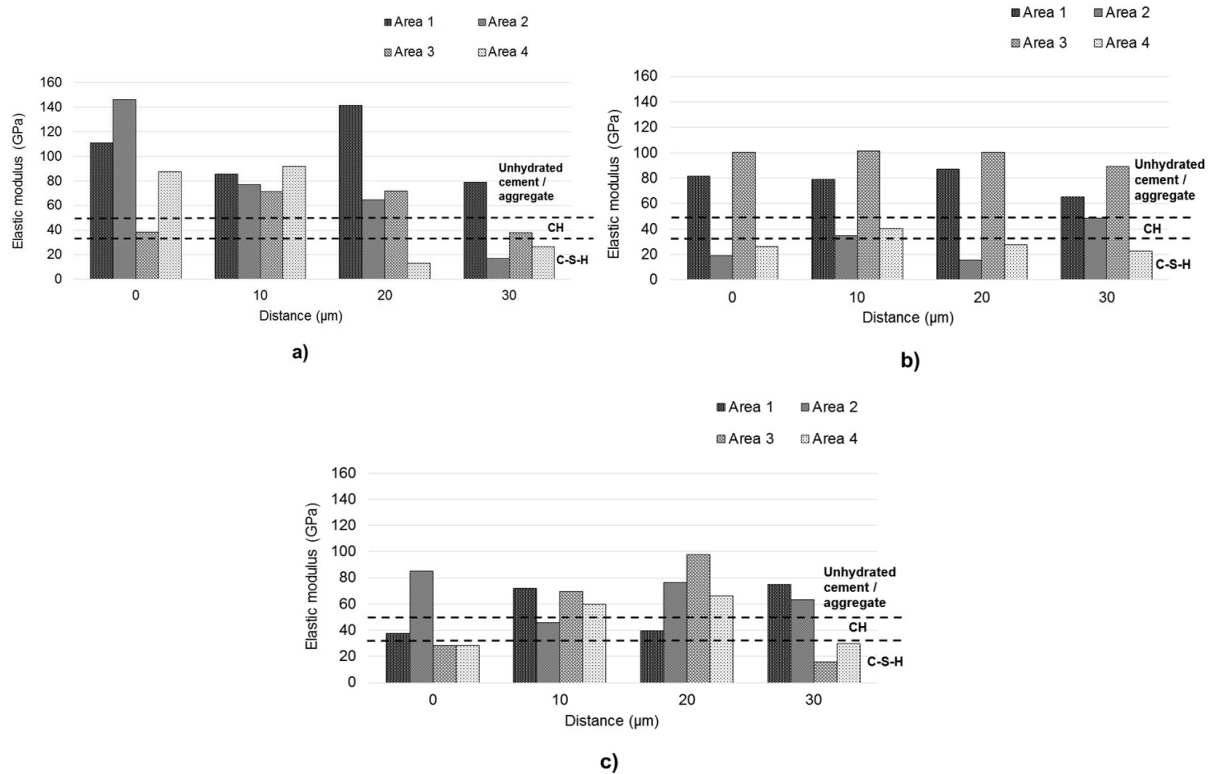


Figure 13: Mean results of modulus distribution across the ITZ for concretes with $w/b = 0.35$: (a) C3-SF0-NS0, (b) C3-SF10-NS0, (c) C3-SF0-NS3

The reference sample (Figure 13a) presented values of modulus of elasticity compatible with the reference values for CH (from 38.1 GPa to 38.2 GPa) and low and high density C-S-H (12.9 GPa to 26.2 GPa). The presence of high values for the modulus of elasticity (64.4 GPa to 146.2 GPa) was observed, possibly owing to measurements in the vicinity of the aggregate or in the grains of the non-hydrated cement. However, the sample with 10% silica fume (Figure 13b) presented modulus of elasticity values similar to the aggregates and unhydrated cement grains contained in the sample (65.4 GPa to 100.5 GPa), two indentations with elastic modulus equivalent to CH (40.3 GPa to 48.6 GPa), and low and high density C-S-H (15.3 GPa to 27.9 GPa). Finally, the sample of concrete containing 3% nanosilica (Figure 13c) showed similar modulus of elasticity results, but with a smaller amount of C-S-H associated with the values obtained for the module (15.9 GPa to 30 GPa). The results obtained for the elastic modulus values are in accordance with the works of Nezerka et al [70], Hu and Li [36], and Xu et al [31]. Considering all the samples for $w/b = 0.35$ and the areas studied through nanoindentation, it was verified that the concrete that presented the best results contained the incorporation of silica fume, as a higher content of C-S-H was identified in the nanoindentation measurements.

Figure 14 shows the individual nanoindentation results of the concrete samples with $w/b = 0.25$.

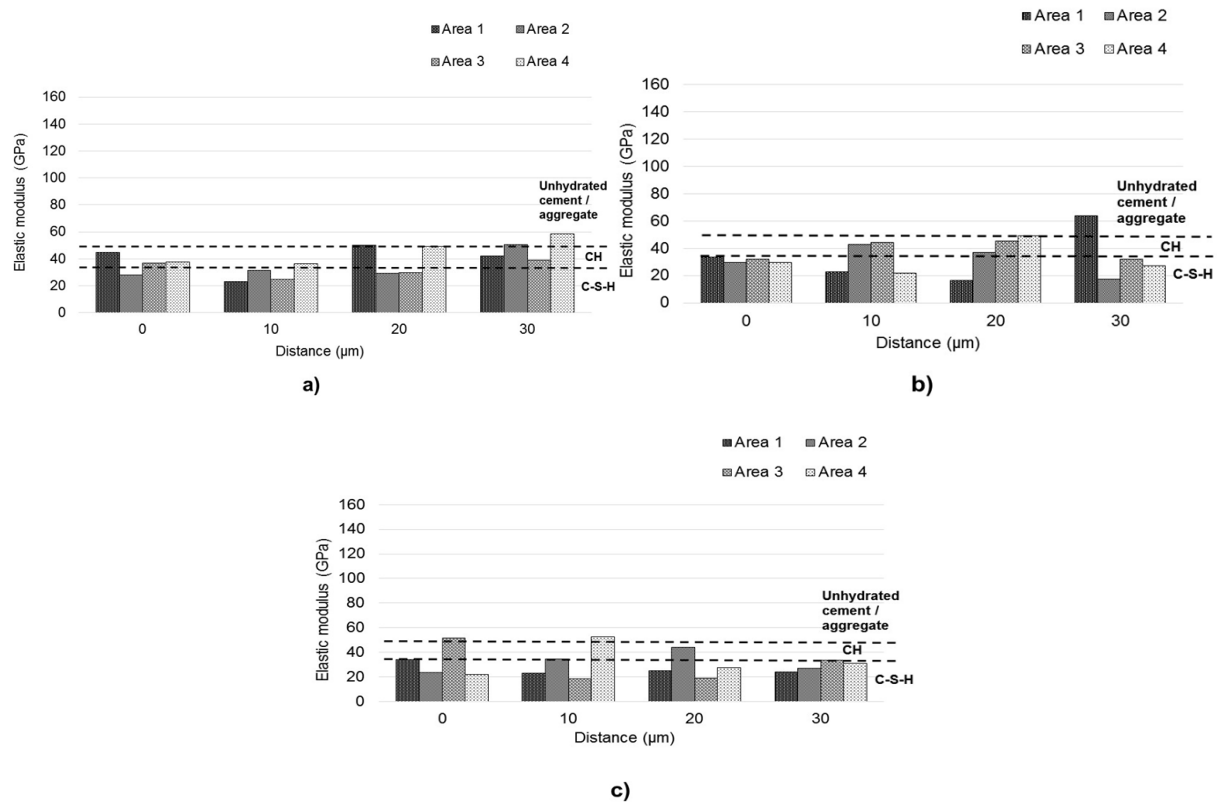


Figure 14: Individual results of modulus distribution across the ITZ for concretes with $w/b = 0.25$: (a) C1-SF0-NS0; (b) C1-SF10-NS0; (c) C1-SF0-NS3

Indentation results of the reference concrete (Figure 14a) showed the predominance of CH, with results varying between 33.7 GPa and 44.6 GPa, followed by the presence of low and high density C-S-H (between 23.3 GPa and 31.5 GPa). The peaks that remained between 50 GPa and 58.6 GPa may be related to the presence of the grains of unhydrated cement or aggregate of the material. The concrete sample containing 10% silica fume (Figure 14b) showed points that resemble the elastic modulus of CH but with a predominance of C-S-H, with values between 16.6 GPa and 32.3 GPa. Figure 14c shows that indentation results with characteristic elastic modulus values of C-S-H ranging from 18.3 GPa to 25.2 GPa for low-density C-S-H and between 27 GPa and 30.9 GPa for the elastic modulus of high-density C-S-H. In addition, the presence of peaks of values close to that of the unhydrated cement was verified.

The results showed the presence of C-S-H and small amounts of CH crystals and unhydrated cement particles in concretes with nanosilica and silica fume. The nanoindentation results in concretes with a w/b ratio equal to 0.35 presented some values of elastic modulus higher than those for concretes with $w/b = 0.25$ in specific cases, probably related to indentations made in aggregate and/or cement particles. In concretes with smaller w/b ratios, the nanoindentation values obtained are related to C-S-H particles. This fact can be associated with the nanoindentation procedures, in which the first points located in aggregate proximity in practice were measured in the ITZ, which had a predominance of cement paste. It must be noted that the number of indentation points had a significant effect on the reliability of results. Another nanoindentation disadvantage is related to the accuracy of the procedure, considering that the indenter tip and area under investigation are relatively large, and thus, it is more difficult to accurately detect the phases and obtain specific micromechanical information through nanoindentation [35, 71]. Furthermore, some phases with different stoichiometry may present similar micromechanical properties

[35]. Despite the fact that the results show an increase in the microstructural properties with the addition of mineral admixtures in the investigated concretes, the analysis of nanoindentation in isolated form in this investigation do not permit a conclusive analysis related to the reliable identification of concrete compounds. The use of a statistical nanoindentation procedure would be more adequate for providing homogeneous results for elastic modulus through the use of contour maps for different phase identification [31].

3.3 SEM with EDS and X-ray microtomography

SEM with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) analysis was used to verify the microstructure of concretes investigated, as well as provides a better understanding of results found through nanoindentation. The ITZ of the reference concrete (Figure 15a) presents a microstructure with C-S-H predominance and high porosity and voids. According to the EDS results presented in Figure 15(b), a large amount of Ca and small peaks of C, O, and Si can be observed.

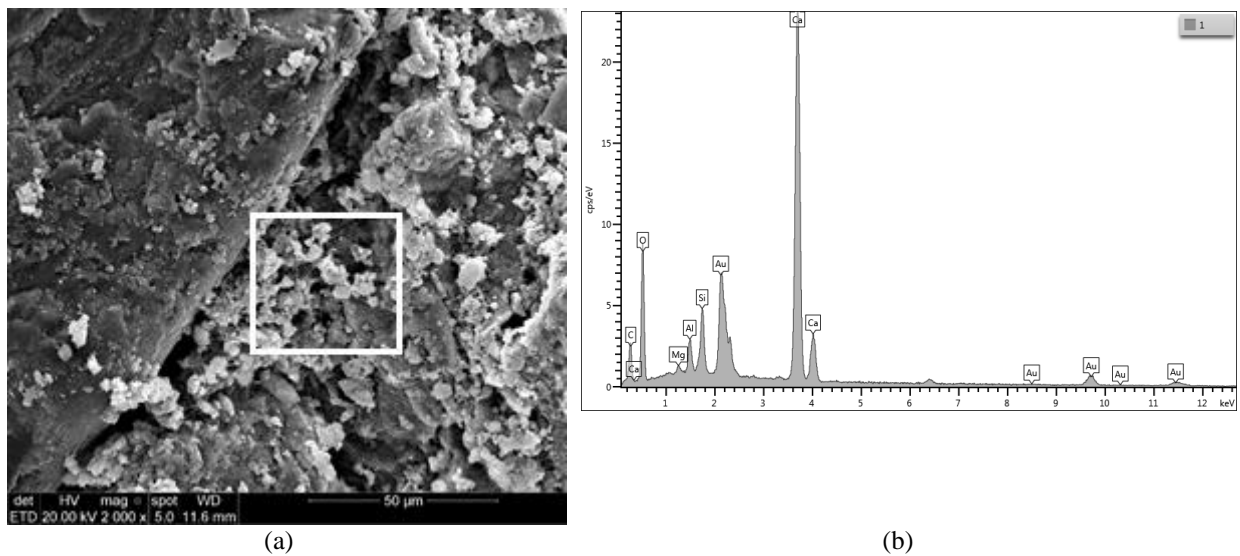


Figure 15: SEM for concrete (a) C3-SF0-NS0, (b) EDS of highlight area

On the other hand, Figure 16a reveals that the concrete paste contains possible C-S-H with dense structure, with the presence of gel pores between the C-S-H layers. These results were similar to those found by Ji [72], Jo et al [73], Yu et al. [61], and Du et al. [45], which demonstrated the performance of nanosilica in the refinement of cement paste. Analyzing the EDS of Figure 16b, the presence of calcium-dominated element peaks and smaller amounts of Si, Ca, and O are observed. According to Jalal et al. [48] the significant increase in compressive strength with silica fume and nanosilica is due to the rapid consumption of calcium hydroxide that was produced during the Portland cement hydration, especially in the early ages, related to the high reactivity of particles. As a consequence, the hydration of the cement is accelerated, and larger volumes of hydrated products are formed.

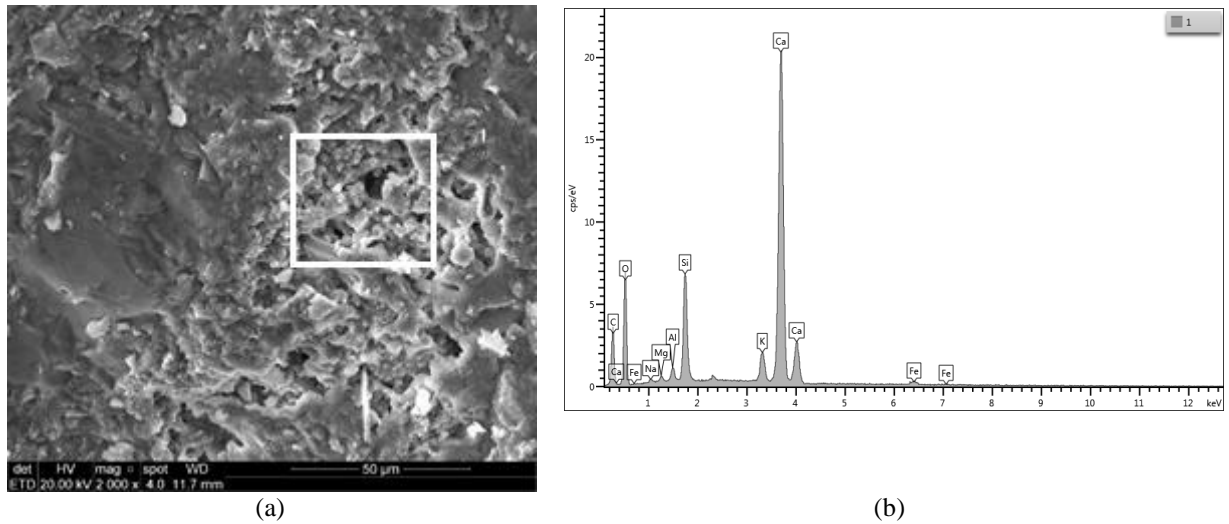


Figure 16: SEM for (a) concrete C3-SF10-NS3; (b) EDS of highlight area

Figures 17a and 17b show the 3% stabilized nanosilica concrete with a magnification of 5000× and 20000×, respectively. A predominance of CH crystals, ettringite, and more porous cementitious paste is observed, with pores in the regions around CH and ettringite. The images confirm the results of the compressive strength, because the nanosilica for this content did not present an increase in resistance as high as the silica fume used in an isolated manner. According to Khaloo et al. [47], the nanosilica particles present a high specific surface area, which may result in a greater possibility of forming agglomerates of nanoparticles and affecting the efficiency of nanosilica, particularly thinner and more reactive grains.

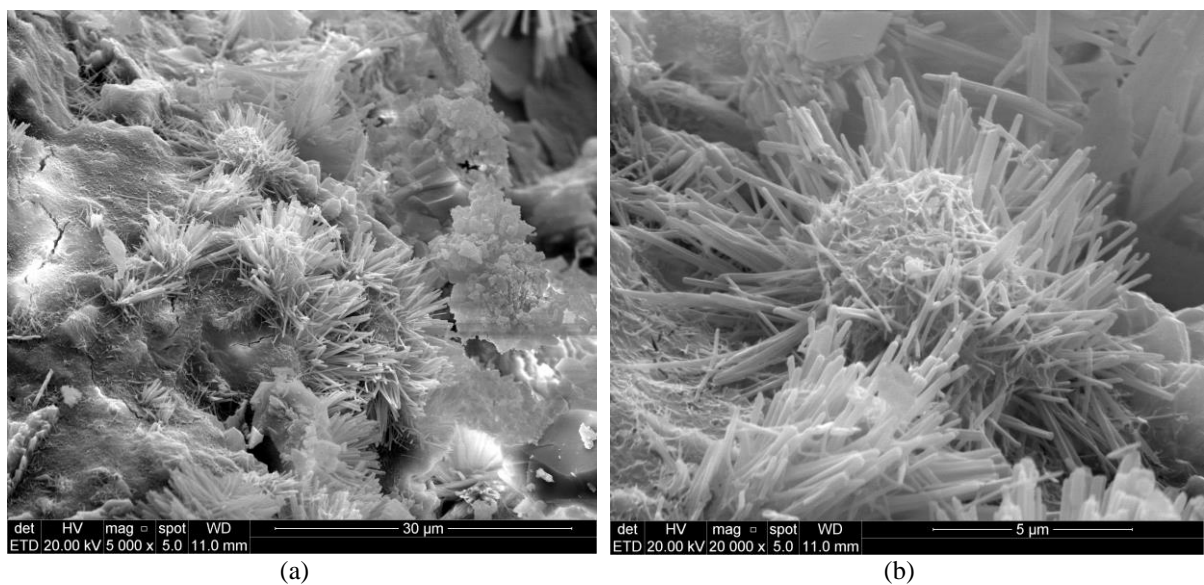


Figure 17: SEM for concrete with w/b = 0.35 and 3% nanosilica: (a) magnification 5000×, (b) magnification 20000×

Figure 18(a) shows the concrete with 3% stabilized nanosilica and Figure 18(b) reveals the concrete with 10% silica fume for $w/b = 0.25$. These concretes exhibit a compact structure with few pores and good cohesion, confirming that the use of mineral admixtures helps to minimize the volume of pores and their distribution.

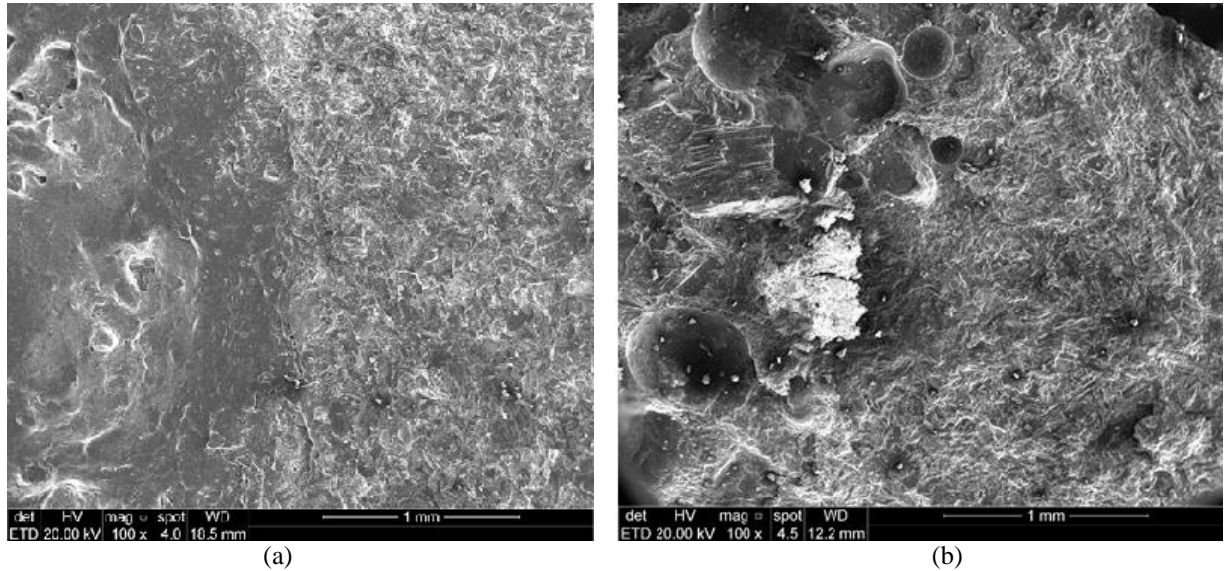


Figure 18: SEM for concretes C1-SF0-NS3 (a); C1-SF10-NS0 (b)

Figure 19(a) shows the presence of a predominantly C-S-H region, as the predominant Si peaks and, in smaller amounts, Al, O, and Ca peaks (Figure 19b) are characteristic of exclusively nanosilica concretes. However, the microstructure of concrete with silica fume presented a similar morphology (Figure 20a). Figure 20b shows the presence of silicon peaks and lower proportions of O and Ca. The presence of Al peak must be related to the presence of aluminosilicate compound.

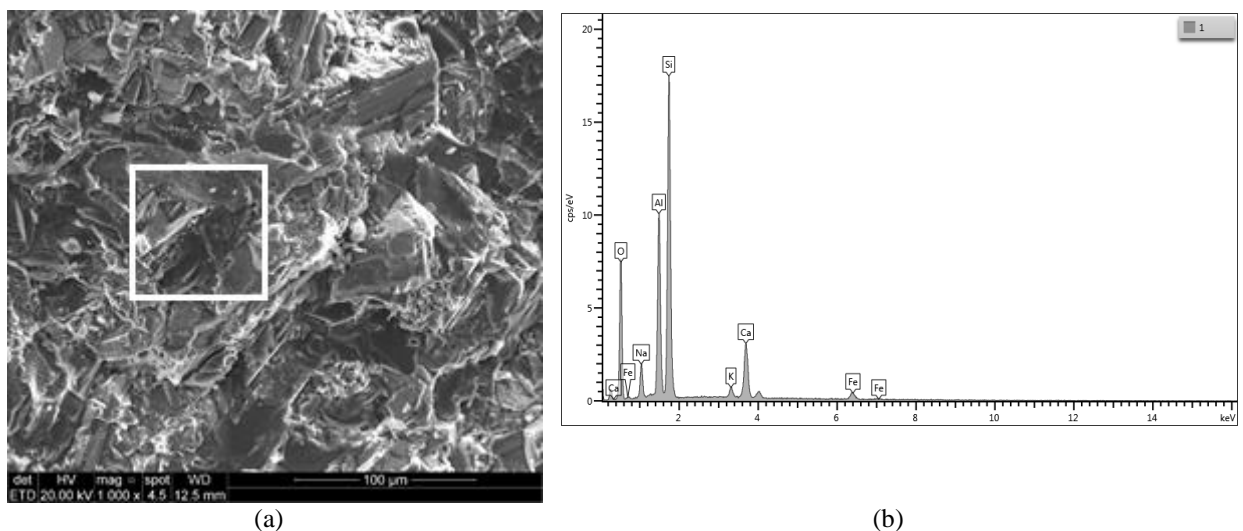


Figure 19: SEM for (a) concrete C1-SF0-NS3; (b) EDS of highlight area

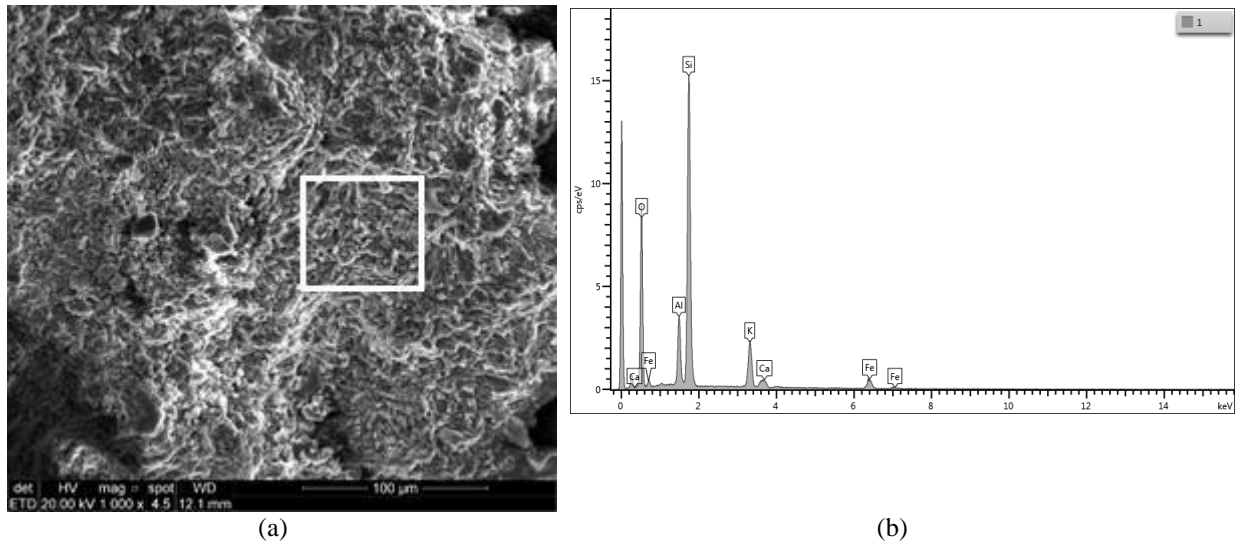


Figure 20: SEM for (a) concrete C1-SF10-NS0; (b) EDS of highlight area

In general, it can be inferred that the variable that influences concrete densification the most is the w/b ratio, followed by the amount of mineral admixtures. It is observed that there is a direct correlation between the results obtained through macrostructural analysis (item 3.1) and the microstructural investigations conducted. In the case of w/b = 0.35, for example, as the silica fume content increased, there was an increase in the compressive strength of the concretes, whereas SEM analysis showed the predominance of C-S-H with dense structure. Because of its fineness and high content of amorphous silicon dioxide, silica fume is a very reactive pozzolanic material, which upon reaction, decreases and modifies the orientation of CH crystals [74]. In addition, silica fume particles fill the spaces between the grains of cement, resulting in a more homogeneous cementitious matrix and transition zone [75].

Figures 21, 22, and 23 show the reconstructed images and porosity obtained from X-ray microtomography, indicating that the light gray region corresponds to the large aggregate, while the dark gray portion corresponds to the cementitious paste, and the circular points represent the pores. The images were reconstructed in cubic samples of $5 \times 5 \times 5$ pixels. The heterogeneous microstructure of the material and the phases (aggregates, paste, and pores) are clearly perceived and the results of the figures are similar to those obtained by Chung et al. [76] and Sadowski and Stefaniuk [77], where the authors show the distribution of the voids and the constituents of the concrete.

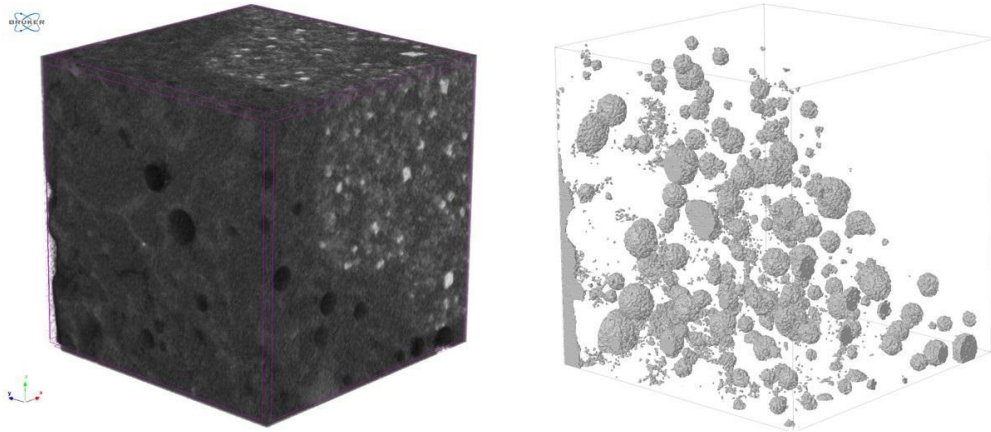


Figure 21: Reconstructed image and pores of reference concrete with $w/b = 0.35$

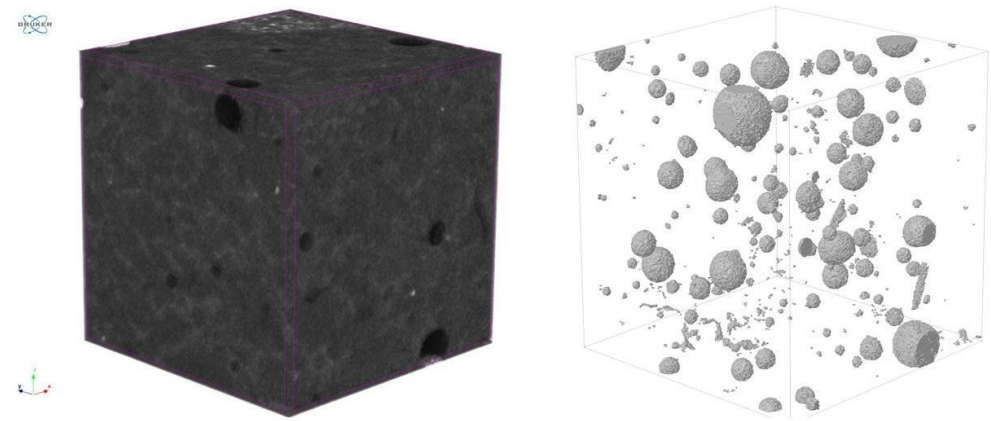


Figure 22: Reconstructed image and concrete pores with 10% silica fume and $w/b = 0.35$

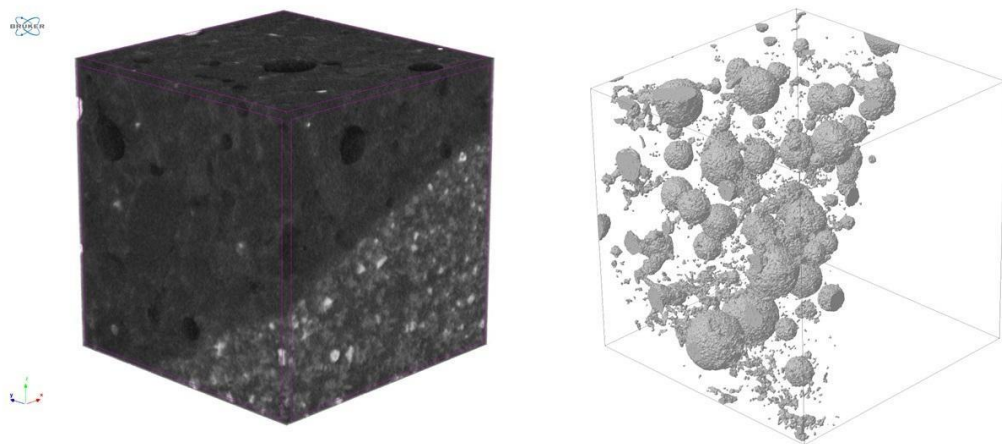


Figure 23: Reconstructed image and pores of concrete with 3% nanosilica and $w/b = 0.35$

As the percentage of white pixels in relation to the total pixels of the image yields the porosity calculation, all pores are considered open and closed according to the selected volume of interest. The results, shown in Figure 24, show that the highest porosity is exhibited by the reference concrete at 3.99%. From the three analyses, the sample with silica fume exhibited the lowest porosity, 3.27%, while nanosilica had a porosity of 3.78%. These values were similar to those found by Lu et al. [78], which expressed a decrease in porosity values of 6.2% for the reference concrete and 6% for the concrete with 7% silica fume.

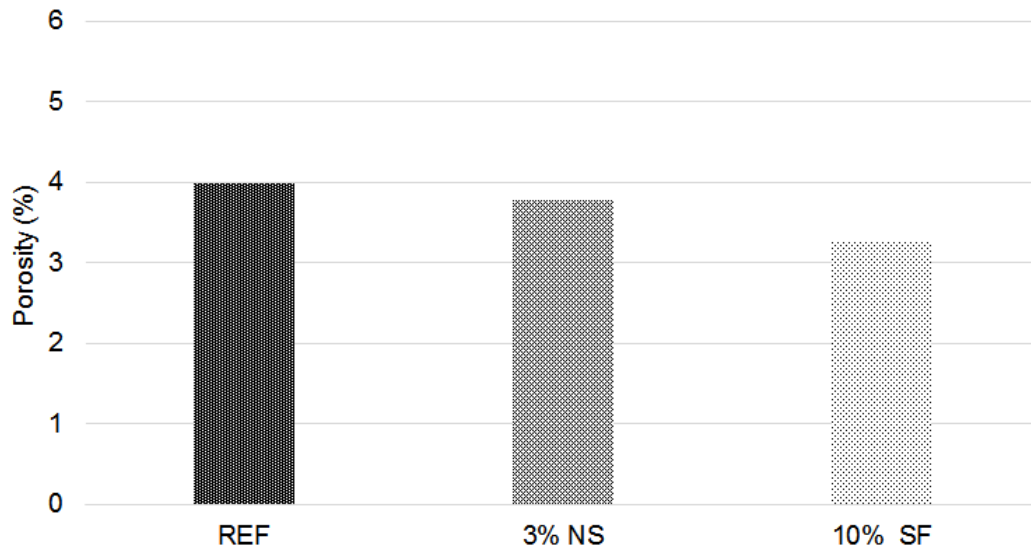


Figure 24: Total porosity of samples (%) obtained by X-ray microtomography for concretes with $w/b = 0.35$

Through X-ray microtomography it was verified that it is possible to obtain images that show the porosity of the concretes, but the samples need to be smaller to increase the resolution of the images, as reported by Leite and Monteiro [79]. In addition, the values obtained by the CTan software reiterate the results of the mechanical tests, in which the use of silica fume promotes the reduction of porosity. The silica particles react with the CH, forming additional phases, such as low- and high-density C-S-H. Unreacted silica particles act as a filler, reducing the porosity of the concrete matrix [80].

4 FINAL CONSIDERATIONS

The effect of mineral admixtures such as silica fume and nanosilica were studied in high-performance concretes in this present work. The focus on materials, mixture proportioning, and test procedures performed in this investigation demonstrated that

- High-performance concrete containing silica fume exhibited higher compressive strength and elastic modulus results than mixtures using only stabilized nanosilica for all investigated w/b .
- According to the microstructure investigation, concretes with nanosilica and silica fume presented a dense and uniform microstructure with a predominance of C-S-H.
- X-ray microtomography analysis showed the use of nanosilica and silica fume correlated with the minimization of porosity for the concretes.

- From the nanoindentation of the concrete samples, an increase in low- and high-density C-S-H and a reduction in CH were observed. These results indicated the primary role of silica fume in improving the microstructure of high-performance micro- and macroscale concretes.
- Although the nanoindentation test presents promising results, it is important to emphasize that adequate analysis of the concrete microstructure must be performed through the use of other complementary techniques to increase the reliability of the obtained results.
- The results using silica fume and nanosilica in concrete confirmed the pozzolanic effect, which promotes the increase in the hydration of the paste and, consequently, the change in the transition zone.

5 ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the Interdisciplinary Center for Nanoscience and Micro Nanotechnology, Central Laboratory of Microscopy and Microanalysis, and the Institute of Petroleum and Natural Resources (IPR) located at PUCRS. We would also like to thank Mr. Airton Silva from the Laboratory of Materials and Technology of the Built Environment of Federal University of Rio Grande do sul (NORIE/UFRGS). This study was financed in part by the Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Finance Code 001.

6 REFERENCES

- [1] Mehta P.K., Monteiro P.J.M., Concrete: Microstructure, Properties, and Materials, McGraw-Hill, 2008.
- [2] Y. He, X. Zhang, R.D. Hooton, X. Zhang. Effects of interface roughness and interface adhesion on new-to-old concrete bonding. *Constr. Build. Mater.*, 151 (2017), pp. 582-590.
- [3] D. Sun, K. Wu, H. Shi, L. Zhang, L. Zhang. Effect of interfacial transition zone on the transport of sulfate ions in concrete. *Constr. Build. Mater.*, 192 (2018), pp. 28-37.
- [4] X. Zhu, Y. Gao, Z. Dai, D. J. Corr, S. P. Shah. Effect of interfacial transition zone on the Young's modulus of carbon nanofiber reinforced cement concrete. *Cem. Concr. Res.*, 107 (2018), pp. 49-63.
- [5] M. S. Norhasri, M.S. Hamidah, A. Mohd Fadzil. Applications of using nano material in concrete: a review. *Constr. and Build. Mater.*, 133 (2017), pp. 91-97.
- [6] B. Lothenbach, K. Scrivener, R.D. Hooton. Supplementary cementitious materials. *Cem. Concr. Res.*, 41 (2011), pp. 1244-1256.
- [7] M. Mazloom, A.A. Ramezaniapour, J.J. Brooks. Effect of silica fume on mechanical properties of high-strength concrete. *Cem. Concr. Comp.*, 26 (2004), pp. 347-357.
- [8] H. Kim, C. H. Lee, K. Y. Ann. Feasibility of ferronickel slag powder for cementitious binder in concrete mix. *Constr. Build. Mater.*, 207 (2019), pp. 693-705.
- [9] Y. Jiang, T. C. Ling, C. Shi, S.Y. Pan. Characteristics of steel slags and their use in cement and concrete A review. *Res. Conserv. Recyc.*, 136 (2018).
- [10] A. Singh, R. Siddique. Durability properties of self-compacting concrete incorporating metakaolin and rice husk ash. *Constr. Build. Mater.*, 176 (2018), pp. 323-332.
- [11] Z. He, L. Li, S. Du. Creep analysis of concrete containing rice husk ash. *Cem. and Concr. Composites*, 80 (2017), pp. 190-199.
- [12] M. Vigneshwari, K. Arunachalam, A. Angayarkanni. Replacement of silica fume with thermally treated rice husk ash in Reactive Powder Concrete. *J. Cleaner Prod.*, 188 (2018), pp. 264-277.

- [13] T. B.T. Nguyen, R. Chatchawan, W. Saengsoy, S. Tangtermsirikul, T. Sugiyama. Influences of different types of fly ash and confinement on performances of expansive mortars and concretes. *Constr. Build. Mater*, 209 (2019) pp. 176-186.
- [14] B. Panda, M. J. Tan. Rheological behavior of high volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application. *Mater. Lett*, 237 (2019), pp. 348-351.
- [15] H. S. Gökçe, D. Hatungimana, K. Ramyar. Effect of fly ash and silica fume on hardened properties of foam concrete. *Constr. Build. Mater*, 194 (2019), pp. 1-11.
- [16] M. P. Kulakowski, F. M. Pereira, D.C.C. Dal Molin. Carbonation-induced reinforcement corrosion in silica fume concrete. *Constr. Build. Mater*, 23 (2009), pp. 1189-1195.
- [17] A. Salas, S. Delvasto, R. M. Gutierrez, D. Lange. Comparison of two processes for treating rice husk ash for use in high performance concrete, *Cem. Concr. Res*, 39 (2009), pp. 773-778.
- [18] R. Parichatprecha, P. Nimityongskul. Analysis of durability of high performance concrete using artificial neural networks. *Constr. Build. Mater*, 23 (2009), pp. 910-917.
- [19] G. İ. Sezer. Compressive strength and sulfate resistance of limestone and/or silica fume mortars. *Constr. Build. Mater*, 26 (1) (2012), pp. 613-618.
- [20] H. W. Song, S. W. Pack, S. H. Nam, J. C. Jang, V. Saraswathy. Estimation of the permeability of silica fume cement concrete. *Constr. Build. Mater*, 24 (2010), pp. 315-321.
- [21] M. Nili, V. Afroughsabet. Property assessment of steel–fibre reinforced concrete made with silica fume. *Constr. Build. Mater*, 28 (2012), pp. 664-669.
- [22] C. Shi, Z. Wu, J. Xiao, D. Wang, Z. Huang, Z. Fang, A review on ultra high performance concrete: Part I. Raw materials and mixture design. *Constr. Build. Mater*, 101 (1) (2015), pp. 741-751.
- [23] J. M. Paris, J. G. Roessler, C. C. Ferraro, H. D. DeFord, T. G. Townsend. A review of waste products utilized as supplements to Portland cement in concrete. *J. Cleaner Prod*, 121 (2016), pp. 1-18.
- [24] V.T. Giner, S. Ivorra, F.J. Baeza, E. Zornoza, B. Ferrer. Silica fume admixture effect on the dynamic properties of concrete. *Constr. Build. Mater*, 25 (2011), pp. 3272-3277.
- [25] P. Duan, Z. Shui, W. Chen, C. Shen. Effects of metakaolin, silica fume and slag on pore structure, interfacial transition zone and compressive strength of concrete. *Constr. Build. Mater*. 44 (2013), pp. 1-6.
- [26] A.A. Hassan, M. Lachemi, Khandaker M.A. Effect of metakaolin and silica fume on the durability of self-consolidating concrete. *Cem. Conc. Comp*, 34 (6) (2012), pp. 801-807.
- [27] R. Hamid, K.M. Yusof, M.F.M. Zain, A combined ultrasound method applied to high performance concrete with silica fume. *Constr. Build. Mater*, 24(1) (2010), pp. 94-98.
- [28] F. A. Sabet, N. A. Libre, M. Shekarchi. Mechanical and durability properties of self consolidating high performance concrete incorporating natural zeolite, silica fume and fly ash. *Constr. Build. Mater*. 44 (2013), pp. 175-184.
- [29].M. Said, M.S. Zeidan, M.T. Bassuoni, Y. Tian, Properties of concrete incorporating nano-silica. *Constr. Build. Mater*. 36 (2012), pp. 838-84.
- [30] M. Nili, A. Ehsani. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. *Mat. Des*, 75 (2015), pp. 174-183.
- [31] J. Xu, B. Wang, J. Zuo, Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: A multiscale approach. *Cem. Concr. Comp*, 81 (2017), pp. 1-10.
- [32] S. Kawashima, P. Hou, D.J. Corr, S.P. Shah. Modification of cement-based materials with nanoparticles. *Cem. Concr. Comp*, 36 (2013), pp. 8-15.
- [33] V. Z. Zadeh, C. P. Bobko. Nano-mechanical properties of internally cured kenaf fiber reinforced concrete using nanoindentation. *Cem. Concr. Comp*, 52 (2014), pp. 9-17.

- [34] N. Venkovic, et al. Nanoindentation study of calcium silicate hydrates in concrete produced with effective microorganisms-based. *Cem. Concr. Comp*, 49 (2014), p. 127-139.
- [35] Z. Luo, et al. Research progress in advanced nanomechanical characterization of cement-based materials. *Cem. Concr. Comp*, 94 (2018), p. 277-295.
- [36] C. Hu, Z. Li .A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation. *Constr. Build. Mater*, 90 (2015), p. 80-90.
- [37] W. L. Xiao, W. Li, Z. Dom, D. A. Lange, S. P. Shah. Properties of interfacial transition zones in recycled aggregate concrete tested by nanoindentation. *Cem. Concr. Comp*, 37 (2013), p. 276-292.
- [38] AMERICAN SOCIETY OF TESTING AND MATERIALS. ASTM C 150, Standard Specification for Portland Cement, West Conshohocken, PA, 2004.
- [39] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Agregado Miúdo - Determinação de massa específica e massa específica aparente. NBR NM 52/2009.
- [40] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Agregado graúdo - Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. NBR NM 53/2009.
- [41] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Agregados - Determinação da massa unitária e do volume de vazios NBR NM 45/2006.
- [42] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Agregado - Determinação da composição granulométrica. NBR NM 248/2003.
- [43] A. Goldman, A. Bentur. Bond effects in high-strength silica- fume concretes. *ACI Mater. Journ*, 86 (1989), pp. 440–447.
- [44] M. Husem, S. Gozutok. The effects of low temperature curing on the compressive strength of ordinary and high performance concrete. *Constr. Build. Mater*. 19 (2005), pp. 49-53.
- [45] H. Du, S. Du, X. Liu. Durability performances of concrete with nano-silica. *Constr. Build. Mater*. 73 (2014), pp. 705–712.
- [46] S.Chithra, Senthil Kumar, S.R.R., Chinnaraju, K. The effect of Colloidal Nano- silica on workability, mechanical and durability properties of High Performance Concrete with Copper slag as partial fine aggregate. *Constr. Build. Mater*. 113 (2016), pp. 794-804.
- [47] A. Khaloo, M. H. Mobini, P. Hosseini. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. *Constr. Build. Mater*. 113 (2016), p.188-201.
- [48] M. Jalal, A. Pouladkhan, O.F. Harandi, D. Jafari, Comparative study on effects of Class F fly ash, nano silica and silica fume on properties of high performance self-compacting concrete, *Constr. Build. Mater*, 94 (2015), p. 90–104.
- [49] P.C. Aitcin. *High Performance Concrete*. E & FN SPON, 1998.
- [50] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Concreto – Procedimento para moldagem e cura de corpos de prova, ABNT NBR 5738. (2015) 9p.
- [51] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Concreto – Ensaio de compressão de corpos de prova cilíndricos., ABNT NBR 5739 (2018).
- [52] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT, Concreto - determinação dos módulos estáticos de elasticidade e deformação à compressão. ABNT NBR 8522 (2017).
- [53] A. Qsymah, R. Sharma, Z. Yang, L. Margetts, P. Mummery, Micro X-ray computed tomography image-based two-scale homogenisation of ultra high performance fibre reinforced concrete. *Constr. Build. Mater*. v. 130 (2017), pp. 230- 240.

- [54] Ł. Skarżyński, J. Suchorzewski. Mechanical and fracture properties of concrete reinforced with recycled and industrial steel fibers using Digital Image Correlation technique and X-ray micro computed tomography. *Constr. Build. Mater.* 183 (2018), pp. 283-299.
- [55] C. Thomas, J. Setién, J.A. Polanco, J. de Brito, F. Fiol. Micro- and macro-porosity of dry- and saturated-state recycled aggregate concrete. *J. Cleaner Prod.* 211 (2019), pp. 932-940.
- [56] A. Plessis, W. P. Boshoff. A review of X-ray computed tomography of concrete and asphalt construction materials. *Constr. Build. Mater.* 199 (2019), pp. 637-651.
- [57] J. Němeček, C. Lehmann, P. Fontana. Nanoindentation on Ultra High Performance Concrete System. *Chemic. List.* 105 (2011), pp. 656-659.
- [58] G. Constantinides, J. Ulm, K. V. Vliet. On the use of nanoindentation for cementitious materials. *Mater. Struct.* 36 (2003), pp. 191-196.
- [59] R.S. Teixeira, G.H.D. Tonoli, S.F. Santos, E. Rayón, V. Amigó, H. Savastano, F.A. Rocco Lahr, Nanoindentation study of the interfacial zone between cellulose fiber and cement matrix in extruded composites. *Cem. Concr. Comp.* 85 (2018), pp. 1-8.
- [60] A. Elahi, P.A.M. Basheer, S.V. Nanukuttan, Q.U.Z. Khan. Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. *Constr. Build. Mater.* 24 (2010), pp. 292-299.
- [61] R. Yu, P. Tang, P. Spiesz, H.J.H. Brouwers. A study of multiple effects of nano-silica and hybrid fibers on the properties of Ultra-High Performance Fiber Reinforced Concrete (UHPFRC) incorporating waste bottom ash (WBA). *Constr. Build. Mater.* 60 (2014), pp. 98-110.
- [62] W. Piasta, J. Góra, W. Budzyński. Stress-strain relationships and modulus of elasticity of rocks and of ordinary and high performance concretes. *Constr. Build. Mater.* 153 (2017), pp. 728-739.
- [63] S. Siddique, S. Shrivastava, S. Chaudhary. Lateral force microscopic examination of interfacial transition zone in ceramic concrete. *Constr. Build. Mater.* 155 (2017), pp. 688-725.
- [64] X. H. Wang, S. Jacobsen, J. Y. He, Z. L. Zhang, S. F. Lee, H. L. Lein. Application of nanoindentation testing to study of the interfacial transition zone in steel fiber reinforced mortar. *Cem. Concr. Res.* 39 (2009), pp. 701-715.
- [65] M. Miller, C. Bobko, M. Vandamme. Surface roughness criteria for cement paste nanoindentation. *Cem Concr Res.* 38(4) (2008), pp. 467-76.
- [66] O. Cascudo; J. H. A. Fernandes, T. O. Santos, H. Carasek. Contribution to the nanostructural characterization of cement pastes by the technique of Atomic Force Microscopy. *Matéria (Rio J.)* [online], 23 (2018).
- [67] I.F. S. Bosque, W. Zhu, T. Howind, A. Matías, M.I. Sánchez de Rojas, C. Medina. Properties of interfacial transition zones (ITZs) in concrete containing recycled mixed aggregate. *Cem. Concr. Comp.* 81 (2017), pp. 25-34.
- [68] A. Sakulich, V. Li. Nanoscale characterization of engineered cementitious composites (ECC). *Cem Concr Res.* 41 (2011), pp.169-75.
- [69] W. Li, J. Xiao, Z. Sun, S. Kawashima, P. S Surendra. Interfacial transition zones in recycled aggregate concrete with different mixing approaches. *Constr. Build. Mater.* 35 (2012), pp. 1045-1055.
- [70] V. Nežerka, J. Němeček, Z. Slížková, P. Tesárek. Investigation of crushed brick-matrix interface in lime-based ancient mortar by microscopy and nanoindentation. *Cem. Concr. Comp.* 55 (2015), pp. 122-128.

- [71] K. J. Krakowiak, W. Wilson, S. James, S. Musso, F. Inference of the phase-to-mechanical property link via coupled X-ray spectrometry and indentation analysis: Application to cement-based materials. *Cem. Concr. Res.*, 67 (2015), pp. 271-285.
- [72] T. Ji, Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano-SiO₂. *Cem. Concr. Res.*, 35 (2005), pp. 1943–1947.
- [73] B. W. Jo, C.H. Kim, G. H. Tae, J.B. Park. Characteristics of cement mortar with nano- SiO₂ particles. *Constr. Build. Mater.*, 21(6) (2007), pp. 1351–1355.
- [74] M. I. Khan, R. Siddique. Utilization of silica fume in concrete: review of durability properties. *Res., Conserv. Recyc.*, 57 (2011), pp. 30-35.
- [75] K. S. Youm, J. Moon, J. Y. Cho, J. J. Kim. Experimental study on strength and durability of lightweight aggregate concrete containing silica fume. *Constr. Build. Mater.*, 114 (2016), pp. 517-527.
- [76] S. Y. Chung, M. A. Elrahman, D. Stephan. Investigation of the effects of anisotropic pores on material properties of insulating concrete using computed tomography and probabilistic methods. *Energ. Build.*, 125 (2016), pp. 122-129.
- [77] Ł. Sadowski, D. Stefaniuk, J. Hoła, The effect of the porosity within the interfacial zone between layers on pull-off adhesion. *Constr. Build. Mater.*, 152 (2017), pp. 887–897.
- [78] S. Lu, E. N. Landis, D. T. Keane. X-ray microtomographic studies of pore structure and permeability in Portland cement concrete. *Mat. and Struct.*, 39 (2006), pp. 611–620.
- [79] M.B. Leite, P.J.M. Monteiro. Microstructural analysis of recycled concrete using X-ray microtomography. *Cem. Concr. Res.*, 81 (2016), pp. 38-48.
- [80] R. Maddalena, A. Hamilton. Low-pressure silica injection for porosity reduction in cementitious materials. *Constr. Build. Mater.*, 134 (2017), pp. 610-616.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O efeito da sílica ativa e da nanosílica no concreto de alto desempenho, foi estudado no presente trabalho. A partir da metodologia empregada e dos resultados obtidos algumas considerações podem ser feitas.

- O concreto de alto desempenho contendo sílica ativa apresentou maiores valores de resistência à compressão e módulo de elasticidade, do que em comparação os concretos utilizando apenas nanosílica estabilizada.
- Nas investigações microestruturais os concretos com nanosílica e sílica ativa apresentaram uma microestrutura densa e uniforme com predomínio de C-S-H.
- A análise por microtomografia de raios X mostrou a minimização da porosidade dos concretos com o uso de nanosílica e sílica ativa.
- A partir da nanoindentação das amostras de concreto, observou-se aumento de C-S-H de baixa e alta densidade e redução na quantidade de CH. Esses resultados demonstraram o papel primordial da sílica ativa no aperfeiçoamento da microestrutura do concreto de alto desempenho.

- Embora o teste de nanoindentação apresente resultados promissores, é importante ressaltar que a adequada análise da microestrutura do concreto deve ser realizada através do uso de outras técnicas complementares, a fim de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos.
- Os resultados utilizando sílica ativa e nanosílica no concreto confirmam o efeito pozolânico que promove o aumento da hidratação da pasta e consequentemente a alteração da zona de transição.

6. PROPOSTA PARA TRABALHOS FUTUROS

Ao decorrer deste trabalho pode-se depreender algumas proposições referentes ao concreto de alto desempenho utilizando a nanosílica estabilizada e a sílica ativa:

- A fim de verificar a eficiência da nanosílica na microestrutura dos concretos poderia ser empregado a nanosílica coloidal com menor tamanho de partícula e em menores quantidades de adição (0 - 1,5%);
- A utilização da Espectroscopia Raman seria capaz de esclarecer o efeito da aglomeração da nanosílica no concreto de alto desempenho;
- O emprego da sílica ativa poderia ser estudado em teores máximos a 15% de adição;
- Utilizando a técnica da nanoindentação o número de indentações necessitaria ser ampliado para obter mais esclarecimentos sobre as fases do concreto.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABREU, G. B. et al. Mechanical properties and microstructure of high performance concrete containing stabilized nano-silica. **Matéria** (UFRJ) [online]. 2017, v. 22, n.2, 2017.

AÏTCIN, P.C. Concreto de alto desempenho. 1. ed. São Paulo: PINI, 2000.

AÏTCIN, P.C. Supplementary cementitious materials and blended cements, Editor(s): Pierre-Claude Aïtcin, Robert J Flatt. **Science and Technology of Concrete Admixtures**, Woodhead Publishing, 2016, p. 53-73.

ALMEIDA, I. R. de. Concretos de Alto Desempenho. In: ISAIA, G. C. Concreto: Ensino, Pesquisa e realizações. São Paulo, IBRACON, 2005. v. 2, cap. 38, p. 1159-1193.

AMBROZEWICZ, P.H.L. Materiais de Construção – Normas, Especificações, Aplicação e Ensaio de Laboratório, Editora PINI, 1ª Ed. 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 13956: Sílica ativa para uso com cimento Portland em concreto, argamassa e pasta. Parte 1: Requisitos. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.

BALAPOUR, M. et al. Nano-SiO₂ contribution to mechanical, durability, fresh and microstructural characteristics of concrete: A review. **Construction and Building Materials**. v. 181, p. 27-41, 2018.

BARCELO, J. P. et al. Ductility of high-performance concrete and very-high-performance concrete elements with Ni-Ti reinforcements. **Construction and Building Materials**, v. 175, p. 531-551, 2018.

BERTOLINI, L., et al. MSWI ashes as mineral additions in concrete. **Cement and**

Concrete Research, v. 34, p. 1899-1906, 2004.

BHANJA, S.; SENGUPTA, B. Influence of silica fume on the tensile strength of concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 35, p. 743-747, 2005.

BRASILEIRO, L. L.; MATOS, J. M. E. Revisão bibliográfica: reutilização de resíduos da construção e demolição na indústria da construção civil. **Cerâmica**, v. 61, p.178-189, 2015.

CAIADO, R. et al. Towards sustainable development through the perspective of eco-efficiency-A systematic literature review. **Journal of Cleaner Production**, v. 165, p. 890-904, 2017.

CALMON, J. L. Resíduos industriais e agrícolas. In: ISAIA, G. C. **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 2007, v.2, cap 48, p. 1591-1657.

CARNEIRO, L. R. S. Evaluation of the pozzolanicity of nanostructured sol-gel silica and silica fume by electrical conductivity measurement. **Construction and Building Materials**. v. 160, p. 252-257, 2018.

CHAMORRO, R. J. B. **Concreto de Alto Desempenho**. 2014. Escuela Colombiana de ingeniería Julio Garavito. Dissertação (mestrado). Posgrado en Ingeniería Civil, Colombia.

CHEUNG, A. J.; JEKNAVORIAN, L; SILVA R. D. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement, **Cement and Concrete Research**, v. 41,12, 2011, p. 1289-1309.

CHOO LAEI, M. The effect of nanosilica on the physical properties of oil well cement. **Materials Science and Engineering**, v. 45, p. 440-448, 2013.

CHUNG, S. et al. Investigation of the effects of anisotropic pores on material properties

of insulating concrete using computed tomography and probabilistic methods. **Energy and Buildings**. v. 125 p. 122-129, 2016.

COSTA, C. et al. Estudo de Argamassas de Base Cimentícia por Microscopia Electrónica de Varrimento. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**. v.21, n.3-4, Lisboa, 2009.

DAL MOLIN, D.C.C. Adições minerais. In: ISAIA, G.C. (ed.). Concreto: Ciência e Tecnologia. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011, v.1, p.261-309.

DARQUENNES, A., et al. Early age deformations of concrete with high content of mineral additions. **Construction and Building Materials**, v. 25, p. 1836–1847, 2011.

DYBEŁ, P.; FURTAK, K. Influence of silica fume content on the quality of bond conditions in high-performance concrete specimens. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v. 17, p. 795-805, 2017.

ELAHI, A. et al. Mechanical and durability properties of high performance concretes containing supplementary cementitious materials. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 292–299, 2010.

ENGINEERING VILLAGE. Disponível em:<<https://www.engineeringvillage.com>> Acesso em agosto de 2017.

FU, T. et al. Development of shrinkage limit specification for high performance concrete used in bridge decks. **Cement concrete composite**, v.72, p. 17-26, 2016.

FONSECA, G. C. Adições minerais e as disposições normativas relativas à produção de concreto no Brasil: uma abordagem epistêmica. 2010. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal de Minas Gerais, Escola de Engenharia.

GASTALDI, D.; F. Canonico, L. Capelli, E. Boccaleri, M. Milanesio, L. Palin, G. Croce,

F. Marone, K. Mader, M. Stampanoni, In situ tomographic investigation on the early hydration behaviors of cementing systems, **Construction and Building Materials**, V. 29, 2012, p. 284-290.

GESOGLU, M., et al. Properties of low binder ultra-high performance cementitious composites: Comparison of nanosilica and microsilica. **Construction and Building Materials**, v. 102, p. 706–713, 2016.

GLEIZE, P. J. P. Nanotecnologia e Materiais de Construção. In: ISAIA, G. C., **Materiais de Construção Civil e Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais**. São Paulo, IBRACON, 2007. v. 2, cap. 50 p. 1660-1685.

GOLEWSKI, G. L. Evaluation of morphology and size of cracks of the Interfacial Transition Zone (ITZ) in concrete containing fly ash (FA). **Journal of Hazardous Materials**, v. 357, p. 298-304, 2018.

GUPTA T., Salman Siddique, Ravi Kumar Sharma, Sandeep Chaudhary, Lateral force microscopic examination of calcium silicate hydrate in rubber ash concrete, **Construction and Building Materials**, Volume 179, 2018, Pages 461-467.

HENRY M., Ivan Sandi Darma, Takafumi Sugiyama. Analysis of the effect of heating and re-curing on the microstructure of high-strength concrete using X-ray CT. **Construction and Building Materials**, Volume 67, Part A, 2014, Pages 37-46.

HU, C.; Li, Z. A review on the mechanical properties of cement-based materials measured by nanoindentation. **Construction and Building Materials**. v. 90, p. 80-90, 2015.

CHUANLIN Hu, Bishnu P. Gautam, Dechen Shang, Fazhou Wang, Daman K. Panesar. Atomic force microscopy characterisation of alkali-silica reaction products to reveal their nanostructure and formation mechanism, **Ceramics International**, Volume 44, Issue 6, 2018, Pages 7310-7314.

ISAIA, G.C. A água no concreto. In: ISAIA, G.C. (ed.). *Concreto: Ciência e Tecnologia*. São Paulo, Instituto Brasileiro do Concreto (IBRACON), 2011, v.1, p.312-345.

JENNINGS, H. M. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste, **Cement and Concrete Research**, Volume 30, Issue 1, 2000, Pages 101-116.

JO, B. et al. Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles. **Construction Build Materials**, v. 21, p. 1351-1355, 2007.

JUENGER, M. C. G., & SIDDIQUE, R. Recent advances in understanding the role of supplementary cementitious materials in concrete. **Cement and Concrete Research**, v. 80, p. 78 –71, 2015.

KIM Kwang Yeom, Tae Sup Yun, Jinhyun Choo, Dong Hun Kang, Hyu Soung Shin, Determination of air-void parameters of hardened cement-based materials using X-ray computed tomography, **Construction and Building Materials**, V. 37, 2012, p. 93-101.

KHAN M. I., 14 - Nanosilica/silica fume, Editor(s): Rafat Siddique, Paulo Cachim, In *Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering, Waste and Supplementary Cementitious Materials in Concrete*, **Woodhead Publishing**, 2018, Pages 461-491.

KHAN, M. I; SIDDIQUE, R. Utilization of silica fume in concrete: review of durability properties. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 57, p. 30-35, 2011.

KUMAR, S. et al. Sandstone wastes as aggregate and its usefulness in cement concrete – A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 81, Part 1, p. 1147-1153, 2018.

LARRARD, F., SEDRAN, T. Mixture-proportioning of high-performance concrete. **Cement and Concrete Research**, v.32, p. 1699-1704, 2002.

LEA, F. M.; MASON, T. O. Cement. *Encyclopædia Britannica I*, v.54, p.:21947 -21947, 2018.

LI, H. Crystallization of calcium silicate hydrates on the surface of nanomaterials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 100, n 7, p. 3227-3238, 2017.

LIU, T.; Zhang, X.; Li, Z.; CHEN Z. Research on the homogeneity of asphalt pavement quality using X-ray computed tomography (CT) and fractal theory, **Construction and Building Materials**, V. 68, 2014, P. 587-598.

LTIFI, A. et al. Experimental study of the effect of addition of nano-silica on the behaviour of cement mortars Mounir. **Procedia Engineering**, v. 10, p. 900-905, 2011.

MANGADLAO, J. D. et al. Smart cements and cement additives for oil and gas operations. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 129, p. 63-76, 2015.

MEHTA, P. K.; MONTEIRO, P. J. M. *Concreto Microestrutura, Propriedade e Materiais – 2ª edição*. Ed.:IBRACON. Português, 2014.

MELARÉ, V. S. et al. Technologies and systems of support to decision to assist in the management of solid waste: a systematic review . **Resíduos Manag**, v. 59, p. 567 – 584, 2017.

MENDES, S. E. da S. M., **Estudo experimental de concreto de alto desempenho utilizando agregados graúdos disponíveis na região metropolitana de Curitiba**, 2002. Dissertação (mestrado), ST/PPEC/UFPR, Curitiba.

MONTEIRO P.J.M., Kirchheim A.P., Chae S., Fischer P., MacDowell A.A., Schaible E., Wenk H.R., Characterizing the nano and micro structure of concrete to improve its durability, **Cement and Concrete Composites**, Volume 31, Issue 8, 2009, Pages 577-584.

NAGROCKIENĖ, D., et al. Properties of concrete modified with mineral additives. **Construction and Building Materials**, v. 135, p. 37–42, 2017.

NEVILLE, A. M. Propriedades do Concreto. Ed.: PINI. Português, p. 828. 1998.

NIEWIADOMSKI, P. et al. Study on properties of self-compacting concrete modified with nanoparticles. **Archives of Civil and Mechanical Engineering**, v.18, p. 877-886, 2018.

NILI, M.; EHSANI A. Investigating the effect of the cement paste and transition zone on strength development of concrete containing nanosilica and silica fume. **Materials & Design**, v. 75, p. 174-183, 2015.

NOLLI, P. R. F. **Propriedades mecânicas do concreto de alto desempenho com adição de nanosílica estabilizada**. Belo Horizonte. 2015. 94 p. Dissertação (mestrado), Escola de Engenharia. Universidade Federal de Minas Gerais, Brasil.

NONAT, A. A hidratação dos cimentos. In: OLLIVIER, J. P. e VICHOT, A. (Ed.).

Durabilidade do Concreto: bases científicas para formulação de concretos duráveis de acordo com o ambiente. CASCUDO, O. e CARASEK, H. (Ed. Trad.). São Paulo, IBRACON, 2014, cap. 1, p.17-40.

NORHASRI, M. S. et al. Applications of using nano material in concrete: a review. **Construction and Building Materials**, v. 133, p. 91-97, 2017.

OLIVEIRA, C. O. et al. Impacto do conceito de empacotamento de partículas na dosagem de concretos de alto desempenho. **Revista Matéria**, v. 23, 15 p., 2018.

ODO, G. Y. Fundamentos de nanoindentação e aplicações em vidros com superfícies modificadas por migrações iônicas. Curitiba. 2001. 140p. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil.

OLAWUYI B. J.; Boshoff W. P. Influence of SAP content and curing age on air void distribution of high performance concrete using 3D volume analysis. **Construction and Building Materials**. v. 135, 2017, p. 580-589.

PAPATZANI, S.; Paine, K.; Calabria, J. A comprehensive review of the models on the nanostructure of calcium silicate hydrates. **Construction and Building Materials**, v. 74, 2015, p. 219-234.

PEREIRA, R. P. M. **Influência da adição de Nano-sílica no desempenho mecânico de betões reforçados com fibras de aço**. Coimbra. 2015. 73 p. Dissertação (mestrado), Instituto Superior de Engenharia de Coimbra. Instituto Politécnico de Coimbra, Portugal.

QIN, X.; Xu, Q. Statistical analysis of initial defects between concrete layers of dam using X-ray computed tomography. **Construction and Building Materials**. Volume 125. 2016, Pages 1101-1113.

QING, Y. et al. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. **Construction and Building Materials**. v. 21, p. 539-54, 2007.

RAMACHANDRAN, V.S.; PAROLI, R. M.; BEAUDOIN J. J.; DELGADO A. H. Supplementary Cementing Materials and Other Additions, Editor(s): V.S. **Handbook of Thermal Analysis of Construction Materials**, William Andrew Publishing, 2002, p. 293-353.

RAO, N. et al. The Future of Civil Engineering with the Influence and Impact of Nanotechnology on Properties of Materials. **Procedia Materials Science**, v. 10, p. 111-115, 2015.

SADOWSKI, Ł. et al. The effect of the porosity within the interfacial zone between layers on pull-off adhesion, **Constr. Build. Mater.** v. 152, p. 887–897, 2017.

SALAZAR, J. C. E. **Diseño de un concreto de alto desempeño para su exposición en un ambiente ácido, predicción de su vida útil y análisis del costo de su ciclo de vida**. 1999. Dissertação (mestrado). Especialidad en Ingeniería Civil, acentuación en Ingeniería y Administración de la Construcción)-Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, México.

SALOMA, A. et al. Improvement of Concrete Durability by Nanomaterials, **Procedia Engineering**, v. 125, p. 608-612, 2015.

SAMPAIO, M. I. C. Qualidade de artigos incluídos em revisão sistemática: Comparação entre latino-americanos e de outras regiões. 2013. 223p. Tese de doutorado – Instituto de psicologia da Universidade de São Paulo. Universidade de São Paulo, São Paulo.

SANCHEZ, F. et al. Nanotechnology in concrete – A review. **Construction and Building Materials**, v. 24, p. 2060-2071, 2010.

SATHYAN, D.; ANAND, K. B. Influence of superplasticizer family on the durability characteristics of fly ash incorporated cement concrete, **Construction and Building Materials**, v. 204, 2019, p. 864-874.

SCHABOWICZ, K.; RANACHOWSKI, Z.; NIEDŹWIEDZKA, D.; RADZIK, L.; STANISLAV K.; DVORAK, T. Application of X-ray microtomography to quality assessment of fibre cement boards, **Construction and Building Materials**, v. 110, 2016, p. 182-188.

SCIENCE DIRECT. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/>> Acesso em agosto de 2016.

SCOPUS. Disponível em: < <https://www.scopus.com/> > Acesso em agosto de 2017.

SIDDIQUE, S. et al. Lateral force microscopic examination of interfacial transition zone in ceramic concrete. **Construction and Building Materials**. v. 155, p. 688-725, 2017.

SILVA, F.G. Estudo de concretos de alto desempenho frente à ação de cloretos. 2006. 218p. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Área de Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos.

SINGH, L. P. et al. Microstructure improvement of cementitious systems using nanomaterials: A key for enhancing the durability of concrete. **Mechanics and Physics of Creep, Shrinkage, and Durability of Concrete: A Tribute to Zdenek P. Bazant** - Proceedings of the 9th Int. Conf. on Creep, Shrinkage, and Durability Mechanics, p. 293-300, 2013.

SUN, X; DAI, KENNY, Q. Computational investigation of pore permeability and

connectivity from transmission X-ray microscope images of a cement paste specimen, **Construction and Building Materials**, v. 68, 2014, p. 240-251.

THÜRER, M. I. et al. A systematic review of the literature on integrating sustainability into engineering curricula. **Journal of Cleaner Production**, v. 181, p. 608-617, 2018.

TUTIKIAN, B. et al. Concreto de Alto e Ultra-Alto Desempenho. In: Gole, G. C., ed. **Concreto: Ciência e Tecnologia**. 1. ed. São Paulo, IBRACON, 2011. v. 1, cap. 36, p. 415-51.

VANDERLEI, R. D.; GIONGO, J. S. Concreto de alto desempenho aplicado em pilares sob carga excêntrica *Acta Scientiarum: Technology Maringá*, v. 29, n. 1, p. 61-68, 2007.

VENKOVIC, N. et al. Nanoindentation study of calcium silicate hydrates in concrete produced with effective microorganisms-based. **Cement and Concrete Composites**, v. 49, p. 127-139, 2014.

WEI, S.; YIQIANG, C.; ZHANG Y.; M.R. JONES. Characterization and simulation of microstructure and thermal properties of foamed concrete. **Construction and Building Materials**, v. 47, 2013, p. 1278-1291.

WANG, Z. Y. High Performance Concrete in Highway Bridge in Cold and Arid Regions, **Applied Mechanics and Materials**, v. 214, pp. 35-39, 2012.

WILBERT, D. G. B. **Análise da interface entre argamassas de concreto com adição de fino basáltico e cinza da casca de arroz por meio de nanoindentação**. São Leopoldo. 2015. 158 p. Dissertação (mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade do Vale do Rio dos Sinos, Brasil.

XU, H; TAN, Y.; XIAO Y. X-ray computed tomography in hydraulics of asphalt mixtures: Procedure, accuracy, and application, **Construction and Building Materials**, v. 108, 2016, p. 10-21.

XU, J. et al. Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: A multiscale approach. **Cement and Concrete Composites**, v. 81, p.1-10, 2017.

YANG, Y; ZHANG, Y; SHE, W; WU, Z; LIU, Z; DING, Y. Nondestructive monitoring the deterioration process of cement paste exposed to sodium sulfate solution by X-ray computed tomography, **Construction and Building Materials**, v. 186, 2018, p. 182-190.

YÉPEZ, L. G. **Influencia del porcentaje de adición de la microsilice y del tipo de curado, en la penetración del ion cloruro en el concreto de alto desempeño**. 2011. Dissertação (Mestrado), Universidad Nacional de Colombia, Colombia.

YU, X; BURNHAM, N. A; TAO, M. Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 218, 2015, p. 17-33.

WEB OF SCIENCE. Disponível em: <<https://webofknowledge.com/>> Acesso em agosto de 2017.

ANEXO A – SUBMISSÃO DO ARTIGO

De: Construction & Building Materials eesserver@eesmail.elsevier.com

Assunto: Submission Confirmation for CONBUILDMAT-D-19-02158R1

Data: 20 de março de 2019 13:21

Para: jessica.squiavon@acad.pucrs.br, jessicazschiavon@gmail.com

Cc: pietra.borges@acad.pucrs.br, jairo.andrade@pucrs.br,
sergio.roberto@acad.pucrs.br

*** Automated email sent by the system ***

Ms. Ref. No.: CONBUILDMAT-D-19-02158R1

Title: MICROSTRUCTURAL INVESTIGATION OF HIGH PERFORMANCE
CONCRETES WITH NANOSILICA AND SILICA FUME

Research Paper

Construction & Building Materials,

Your revised manuscript was received for reconsideration for publication in Construction & Building Materials as Research Paper. You may check the status of your manuscript by logging onto the Elsevier Editorial System as an Author at <https://ees.elsevier.com/conbuildmat/>. Your username is: jessica.squiavon@acad.pucrs.br If you need to retrieve password details, please go to: http://ees.elsevier.com/CONBUILDMAT/automail_query.asp

Kind regards,

Elsevier Editorial System

Construction & Building Materials

For further assistance, please visit our customer support site at <http://help.elsevier.com/app/answers/list/p/7923>. Here you can search for solutions on a range of topics, find answers to frequently asked questions and learn more about EES via interactive tutorials. You will also find our 24/7 support contact details should you need any further assistance from one of our customer support representatives.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul
Pró-Reitoria de Graduação
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar
Porto Alegre - RS - Brasil
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564
E-mail: prograd@pucrs.br
Site: www.pucrs.br