

Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland

D. Cruz-Moreno¹, G. Fajardo^{1*}, I. Flores-Vivián¹, A. Cruz-López¹, P. Valdez¹

*Autor de Contacto: gerardo.fajardosn@uanl.edu.mx

DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i3.239>

Recepción: 02/08/2017 | Aceptación: 18/09/2017 | Publicación: 29/09/2017

RESUMEN

El efecto de la introducción de nanopartículas base silicio (NBS) preparadas por sol-gel en la permeabilidad de materiales base cemento portland fue estudiado. La introducción de NBS en morteros fabricados con una relación a/c de 0.65 fue inducida durante el curado por 72h, utilizando suspensión de [NBS]=0.1% vs. el volumen del agua. Posteriormente, las muestras siguieron un periodo de inmersión en agua potable con el fin de promover la reacción de la NBS con la matriz cementante y la resistividad fue medida frecuentemente. Después, fueron expuestos en ambientes con Cl⁻ o CO₂. Los resultados indicaron una disminución en la penetración de estos agresivos y un incremento de la resistividad en los especímenes tratados; por ende un incremento de la vida útil.

Palabras clave: durabilidad; tratamiento superficial; nanopartículas; curado; permeabilidad.

Citar como: D. Cruz-Moreno, G. Fajardo, I. Flores-Vivián, A. Cruz-López, P. Valdez (Año de Publicación), "Tratamiento superficial con nanopartículas base silicio inducido durante el curado: Efecto en la durabilidad de materiales base cemento portland", Revista ALCONPAT, 7 (3), pp. 274-284, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v7i3.239>

¹Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Civil, México.

Información Legal

Revista ALCONPAT es una publicación cuatrimestral de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción, Internacional, A. C., Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310, Tel.5219997385893, alconpat.int@gmail.com, Página Web: www.alconpat.org

Editor responsable: Dr. Pedro Castro Borges. Reserva de derechos al uso exclusivo No.04-2013-011717330300-203, eISSN 2007-6835, ambos otorgados por el Instituto Nacional de Derecho de Autor. Responsable de la última actualización de este número, Unidad de Informática ALCONPAT, Ing. Elizabeth Sabido Maldonado, Km. 6, antigua carretera a Progreso, Mérida, Yucatán, C.P. 97310.

Las opiniones expresadas por los autores no necesariamente reflejan la postura del editor.

Queda totalmente prohibida la reproducción total o parcial de los contenidos e imágenes de la publicación sin previa autorización de la ALCONPAT Internacional A.C.

Cualquier discusión, incluyendo la réplica de los autores, se publicará en el segundo número del año 2018 siempre y cuando la información se reciba antes del cierre del primer número del año 2018.

Surface treatment with silicon-based nanoparticles induced during curing: Effect on durability of portland cement based materials.

ABSTRACT

The effect of the introduction of silicon-based nanoparticles (NBS) prepared by the sol-gel method was studied. The introduction of NBS was induced for 72 hours during curing by using mortar specimens with a w/c ratio of 0.65 and a suspension prepared at [NBS] = 0.1% with respect to the volume of the curing water. Subsequently, the samples followed a period of immersion in potable water to promote the reaction of NBS inside mortar. Frequent measurements of electrical resistivity were made. Subsequently, a series of specimens were exposed in environments rich in Cl⁻ or CO₂. The results indicated a decrease in the penetration of aggressive agents into the mortar specimens. This coincides with increasing resistivity specimens treated with respect to the reference.

Keywords: durability; surface treatment; nanoparticles; curing; permeability.

Tratamento superficial com nanopartículas à base de silício induzidas durante a cura: efeito sobre a durabilidade dos materiais de base cimento Portland

RESUMO

O efeito da introdução de nanopartículas à base de silício (NBS) preparado por sol-gel sobre a permeabilidade dos materiais de base de cimento Portland foi estudado. A introdução de NBS em argamassas feitas com uma relação a / c de 0,65 foi induzida durante a cura por 72 h, usando [NBS] = 0,1% vs. o volume de água. Posteriormente, as amostras seguiram um período de imersão na água potável para promover a reação do NBS com a matriz de cimento e a resistividade foi medida com frequência. Posteriormente, foram expostos em ambientes com Cl⁻ ou CO₂. Os resultados indicaram uma diminuição na penetração destes agressivos e um aumento da resistividade nos espécimes tratados; aumentando assim a vida útil.

Palavras-chave: durabilidade; tratamento de superfície; nanopartículas; curado; permeabilidade.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas de durabilidad en las estructuras de concreto reforzado (ECR) comienzan con la interacción del medio con la superficie de los materiales base cemento portland (Cai et al., 2016; Hou et al., 2015; Hou et al., 2016). A corto o mediano plazo, esta interacción provoca el deterioro de las ECR, generando además gastos anuales entre 18 a 21 mil millones de USD en rehabilitaciones o reparaciones debido a la corrosión del acero de refuerzo (Barnat-Hunek et al., 2016; Khaloo et al., 2016). Más del 50% de estas ECR presentan problemas de deterioro a causa de la alta permeabilidad o baja calidad del concreto (Fajardo, et al., 2015; Rtimi et al., 2016), que favorece al mecanismo de transporte de agentes agresivos como al dióxido de carbono (CO₂), ion cloruro (Cl⁻) y sulfatos (SO₄²⁻), siendo éstos, la principal causa de deterioro en las ECR (Achal et al., 2015; Trapote-Barreira et al., 2014). Sin embargo, debemos recordar que las propiedades importantes, tales como la resistencia, la permeabilidad y la durabilidad, están ligadas directamente con la porosidad en el concreto (Fajardo et al., 2015; Hou et al., 2015; Hou et al., 2016; Kupwade-patil et al., 2016). No obstante, la porosidad está condicionada por el tipo y la cantidad de cemento empleado, el nivel de compactación, transporte, el tiempo y tipo de curado, siendo este último una de las etapas principales del sistema constructivo de las ECR, debido a que

es de gran ayuda y contribuye en el logro de muchas de sus propiedades, (Fajardo et al., 2015; Zahedi et al., 2015). El curado es el mecanismo empleado para impulsar la hidratación del cemento; llevando un control de la temperatura y el movimiento de humedad, a partir de la superficie hacia el interior del concreto. El curado se presenta en un periodo donde las ECR generalmente pierden humedad por la evaporación, el sangrado o la hidratación. Durante este periodo, existe una demanda de agua para continuar con la hidratación. El gradiente de humedad que se genera promueve el movimiento de agua hacia el interior, aunado a la absorción que origina la porosidad de la matriz del concreto. Esta técnica no es nueva, pero permite la hidratación, de tal forma que maximiza las propiedades potenciales que se pueden desarrollar en una matriz base cemento portland (Kong et al., 2016; Kupwade-Patil et al., 2016; Wyrzykowski et al., 2016). Sin embargo, un proceso inadecuado de curado (o la ausencia) del concreto pueden dar lugar a una porosidad elevada, especialmente en la superficie externa del concreto. Hoy en día existen una gran variedad de productos que aseguran ofrecer una serie de beneficios a la superficie del concreto; desde incremento en las propiedades mecánicas hasta la reducción de la permeabilidad. No obstante, dichos productos, ya sean añadidos durante o después del proceso de curado, no están logrando los beneficios ofrecidos ni las necesidades de la industria de la construcción. En efecto, se han encontrado problemas asociados con una inadecuada aplicación, degradación provocada por la exposición constante a los rayos UV, incompatibilidad química y por tanto pérdida de la adherencia entre éste y el sustrato (Lakshmi et al., 2012; Zhu et al., 2016; Zhu et al., 2013). Por lo que, se ha generado una amplia variedad de investigaciones durante las últimas décadas, debido principalmente al impacto económico causado por el problema de durabilidad, donde se han propuesto una variedad de métodos para mejorar las ECR y que estas sean más duraderas. Sin embargo, la estrategia más común adoptada, es retrasar el proceso de degradación del concreto reforzado por la disminución de la porosidad reduciendo la relación de agua/cemento o la adición de nanopartículas (Efome et al., 2015; Franzoni et al., 2014; Jia et al., 2016; Pacheco-Torgal et al., 2009; Pigino et al., 2012; Pour-Ali et al., 2015). En estudios previos se han ingresado nanopartículas mediante migración en morteros endurecidos y se comprobó el bloqueo de los poros, provocando una disminución de la permeabilidad (Fajardo et al., 2015; Sánchez et al., 2014). Otros métodos han sido desarrollados a partir de la introducción de nanopartículas hacia el interior de materiales base cemento portland aplicada a edades tempranas (Hou et al. 2015; Jalal et al. 2012). Estas técnicas han comprobado los efectos benéficos de la interacción de las nanopartículas con ciertas fases de la matriz de los materiales cementantes. No obstante, presentan desventajas asociadas principalmente a la complejidad de la aplicación en obras o elementos reales. Por lo tanto, en el presente trabajo se estudia la influencia de los movimientos de humedad a partir del curado con agua en materiales base cemento portland convirtiéndolo en un medio propicio para la inducción de las nanopartículas con el objetivo de mejorar las propiedades que incrementen la durabilidad.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

Para este estudio se empleó Cemento Portland Ordinario (CPO 40), con una composición química similar a un Cemento Tipo I y que cumplan con NMX-C-414-ONNCCE y ASTM C150 respectivamente. Se usó como agregado, arena estándar (sílica de Ottawa) que cumple con la norma ASTM C 778. En el caso del agua para el mezclado, se empleó agua desionizada para la elaboración de los especímenes de mortero, cumple la norma NMX-C-122-ONNCCE y así evitar la intrusión de iones Cl^- a la mezcla.

2.2 Fabricación de los especímenes

Se diseñaron especímenes cilíndricos de mortero con un diámetro de 50 mm y 150 mm de longitud. Los especímenes se fabricaron con una relación agua/cemento de 0.65 como se indica en la tabla 1, esto con el fin de mantener una porosidad característica de un concreto convencional. El mezclado de los morteros se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM C 305 y ASTM C 109. Después de ser colados, los especímenes se mantuvieron a 20°C durante 24 h como se establece en la norma ASTM C171.

Tabla 1. Proporciones de la mezcla para una relación a/c=0.65 (método PCA).

Material	kg/m ³
Cemento	300
Arena	1850
Agua	195

2.3 Producción de las nanopartículas base silicio (NBS)

Para la obtención de NBS amorfas y de tamaños que oscilan entre 8 a 50 nm, se siguió la ruta de sol-gel a 70°C empleando el procedimiento descrito en un trabajo previo (Fajardo et al., 2015).

2.4 Preparación del espécimen y aplicación del curado.

Los especímenes fueron desmoldados una vez cumplidas 24 h desde su fabricación. Posteriormente, se realizaron cortes transversales en los extremos (a 25 mm) de cada espécimen, lo anterior para evitar los efectos de frontera producidos durante la preparación y el colado. Luego se realizaron los cortes transversales para obtener especímenes de 50 mm de longitud, como se indica en la Figura 1.

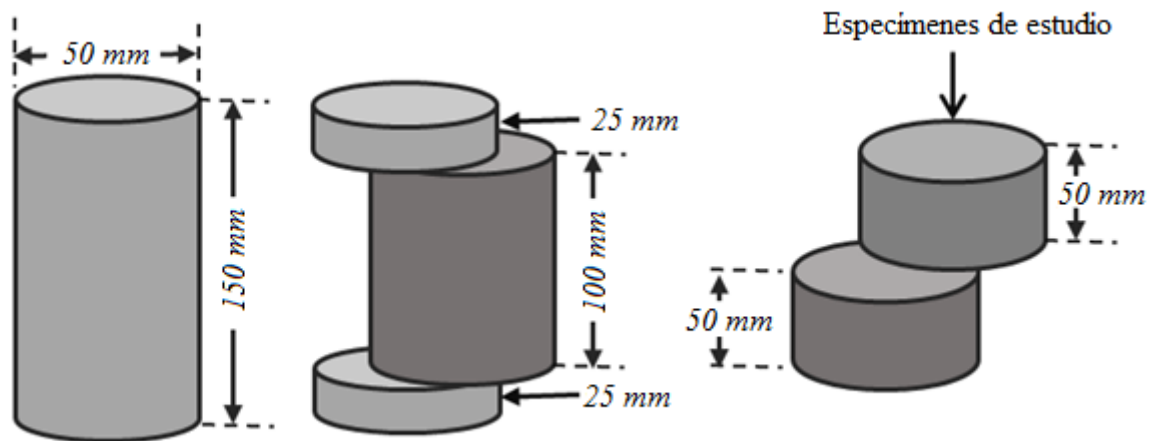


Figura 1. Obtención de las secciones transversales del espécimen de mortero para la aplicación del tratamiento con NBS.

La aplicación de la solución con NBS se llevó a cabo durante el proceso del curado. Para ello se preparó una solución empleando NBS al 0.1% con respecto al volumen de agua utilizada en el curado. La aplicación de la solución se llevó a cabo de forma superficial generando una película de agua con un tirante de 20 mm (véase figura 2), el cual permaneció por 3 días. También se utilizaron muestras de referencia (CNT) donde solo se empleó agua potable para el curado.

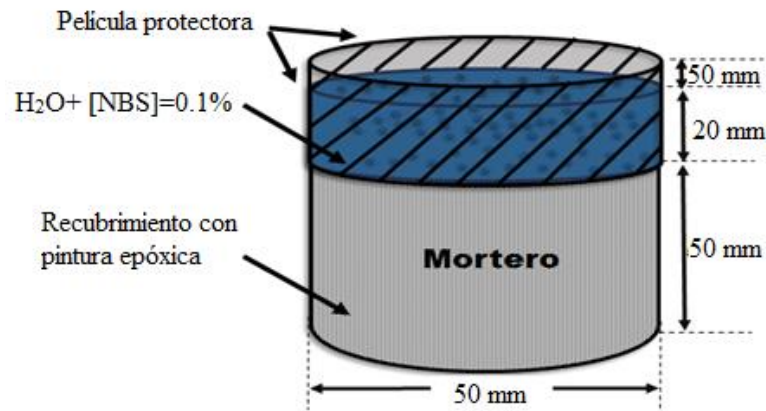


Figura 2. Aplicación del tratamiento con solución acuosa de NBS durante el proceso de curado externo.

2.5 Caracterización de los especímenes CNT y tratados con NBS

Posterior a la aplicación del tratamiento con NBS, se procedió a seccionar los especímenes utilizados para la determinación de la resistividad eléctrica en 3 zonas de 16 mm cada una (véase figura 3). La zona 1 (Z1) siendo la más próxima a la superficie donde se aplicó el curado con NBS, Zona 2 (Z2) intermedia al tratamiento, mientras que la zona 3 (Z3), es la zona más alejada a la superficie del tratamiento. Las secciones obtenidas fueron colocadas en inmersión en agua para generar un estado de saturación. Posteriormente, las muestras fueron monitoreadas constantemente durante 112 días para determinar el efecto generado por las NBS.

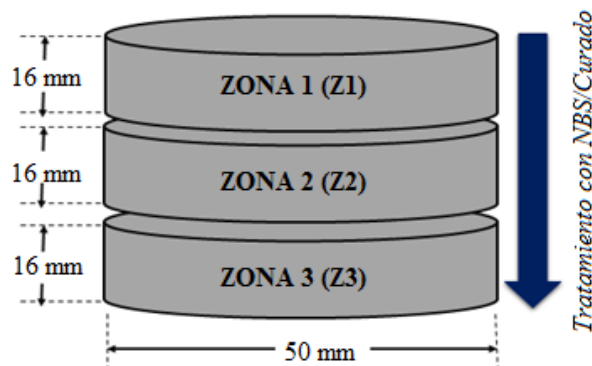


Fig. 3. Obtención de secciones de las muestras de mortero para su evaluación por resistividad.

Los ensayos de fisiorción de N_2 y resistividad eléctrica fueron determinados en las muestras de CNT y tratadas con NBS como se indica en procedimientos ya reportados en trabajos previos (Fajardo et al., 2015).

2.6 Exposición a medios agresivos

Una vez que las medidas de resistividad eléctrica evidenciaron un cambio en la microestructura de las muestras de mortero (un incremento en la resistividad eléctrica), éstas fueron retiradas de la inmersión para seguir una exposición a un ambiente rico en CO_2 o en Cl^- para determinar el efecto que ejercen las NBS en dos medios agresivos diferentes.

Para el caso de exposición en CO_2 se tomaron 3 especímenes cada uno de los morteros de CNT y tratados con NBS, las cuales fueron recubiertas en la periferia con pintura epóxica (Epoxyaclyl E-6000) y sellador Alkafin (sellador acrílico marca Comex®) con el objetivo de promover un avance transversal de la carbonatación. Posteriormente, las muestras se colocaron en una cámara

ambiental a 30°C con una humedad relativa de $60 \pm 5\%$ y una concentración de 10% de CO₂ durante 14 días. Al finalizar, la profundidad de carbonatación fue determinada empleando el procedimiento descrito en un trabajo previo utilizando fenolftaleína como indicador (Fajardo et al., 2015).

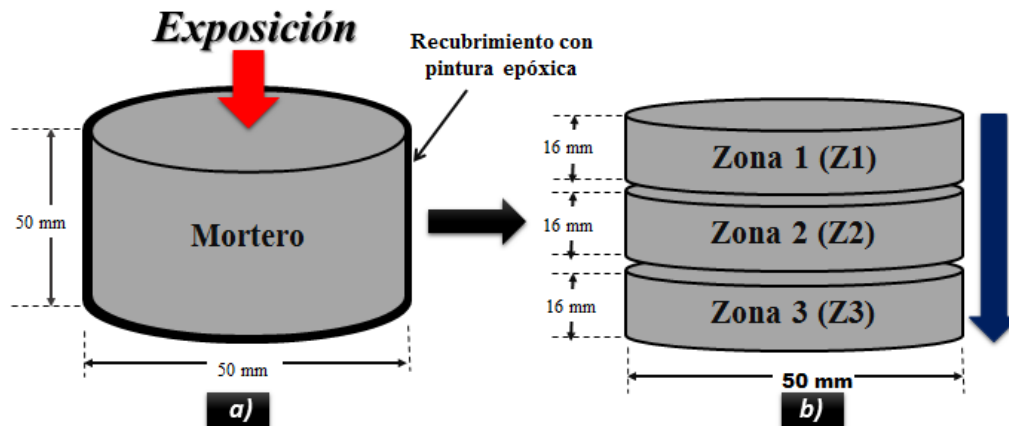


Figura 4. a) Espécimen expuesto en ambientes agresivos y b) Secciones obtenidas para determinar cloruros.

Otra serie de muestras fueron colocadas en inmersión durante un periodo de 56 días en una solución de 165 ± 1 g/L de NaCl como lo indica la norma ASTM C 1556. Para determinar la concentración de cloruros, se obtuvieron 10 g de polvo de cada sección para la fabricación de pastillas y determinar el contenido de cloruros (total vs % por peso de cemento) en un equipo de Fluorescencia de Rayos X - Epsilon 3X. Cabe mencionar que para esta prueba las secciones de 50 mm fueron divididas en 3 zonas denominadas Z1, Z2 y Z3 aproximadamente de 16 mm de espesor (véase figura 4b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 5, se presentan los resultados obtenidos de la resistividad eléctrica en las muestras de mortero correspondientes a las diferentes zonas de la muestra CNT y tratada con NBS. También se incluye el umbral de resistividad eléctrica (URE) establecido con una línea horizontal punteada en 10 kOhm.cm. Este valor suele utilizarse como un parámetro efectivo para evaluar el riesgo de corrosión del acero embebido en concreto, particularmente cuando la corrosión se induce por agentes agresivos del medio de exposición (Polder, 2001; Koleva et al., 2008). Una matriz de concreto que logre superar este umbral pasa de un riesgo alto a un riesgo bajo o moderado de corrosión del acero de refuerzo. Cabe mencionar que el tiempo expresado en la figura, representa el tiempo de inmersión que va desde 1 a 112 días después de haber sido sometidas al curado con NBS durante 72 h.

En general, se observa un comportamiento ascendente durante los primeros 56 días, logrando un incremento de resistividad que oscila entre 34 – 36 kΩ.cm en las muestras tratadas con NBS, mientras que la muestra CNT permaneció alrededor de 5.0 kΩ.cm. Así mismo podemos observar que a partir de los 28 días la resistividad de las muestras tratadas con NBS incrementó hasta 7 veces por encima de la muestra CNT para el caso de las zonas 1 y 2. Este incremento fue superior al obtenido en un trabajo previo donde solo se logró hasta 3.5 veces empleando un sistema de introducción más complejo (Fajardo et al., 2015).

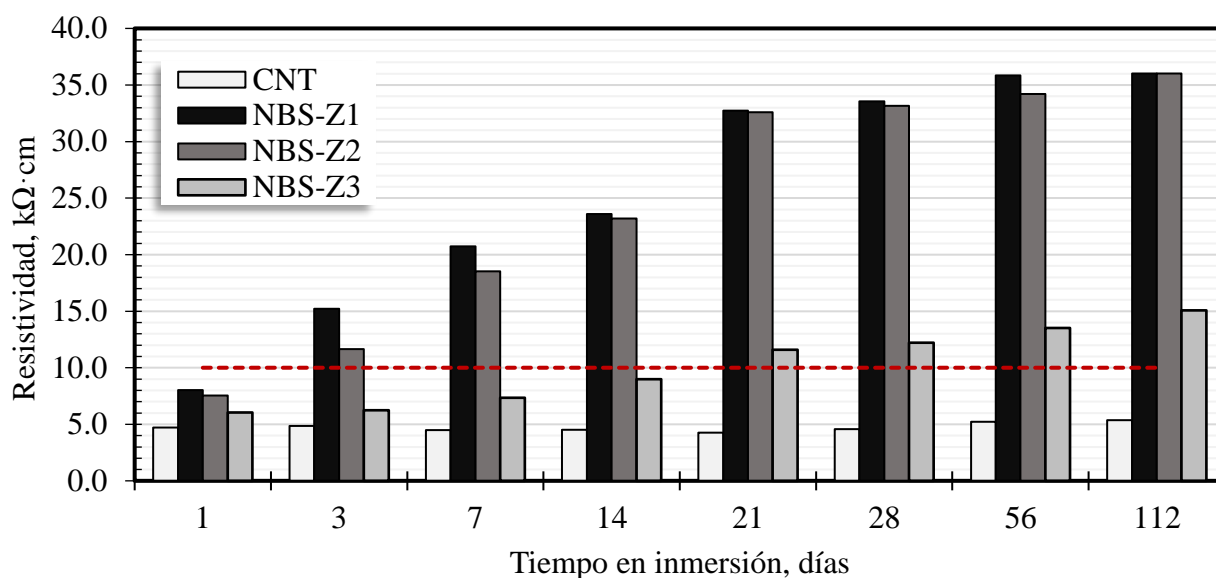


Figura 5. Evolución de la resistividad eléctrica de las muestras CNT y tratadas con NBS durante el tiempo de inmersión.

De igual forma, podemos constatar un aumento de la resistividad eléctrica en las muestras tratadas con NBS a partir del día 3 colocándolas por encima del URE, siendo más notorio para las muestras Z1 y Z2 con una resistividad que oscila entre 12 – 15 kΩ.cm, lo que infiere un incremento de la durabilidad a partir de la disminución de la permeabilidad. Es importante mencionar que durante esta etapa el material cementante aún presenta reacciones de hidratación, por lo que se infiere que la inducción de NBS durante el curado podría ser más efectivo que otras técnicas relativamente más complejas a base de aplicaciones de campos eléctricos o sistemas de vacíos en concretos endurecidos (Fajardo et al., 2015; Kawashima et al., 2013; Kupwade-patil et al., 2016; Sánchez et al., 2014; Zhu et al., 2016). Aunque los mecanismos no están completamente definidos, algunos autores deducen mecanismos generados por la interacción rápida de las NBS con la matriz cementante generando precipitación y posterior floculación de las NBS al entrar en contacto con la solución de poro. Por lo que, las NBS se aglomeran y obstruyen las interconexiones de poros al interactuar con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$ generando reacciones secundarias de hidratación y logrando reducir la permeabilidad de las ECR (Cárdenas et al., 2008; Fajardo et al., 2015).

En la figura 6, se presentan los resultados del diámetro y área de poro obtenido por la técnica de Fisisorción de N_2 en las muestras CNT y tratada con NBS correspondiente a la zona 1 a partir de los 14 días posterior al curado o tratamiento con NBS.

Se observa una porosidad en el intervalo de 25 - 450 Å (2.5 a 45 nm), con un comportamiento bimodal; destacando la zona de mesoporos (<10 nm). Las muestras tratadas con NBS lograron disminuir la permeabilidad, mediante un bloqueo de la mayor cantidad de poros capilares pequeños, dejando al descubierto la porosidad > 90 Å (9 nm).

Cerrando la entrada principalmente a los poros interconectados y poros de gel. Esto, debido a la interacción de las NBS durante las reacciones de hidratación disminuyendo por consiguiente la adsorción de N_2 hasta en un 90% en la muestra tratada con NBS con respecto la muestra CNT (Cai et al. 2016; Zhang et al., 2011).

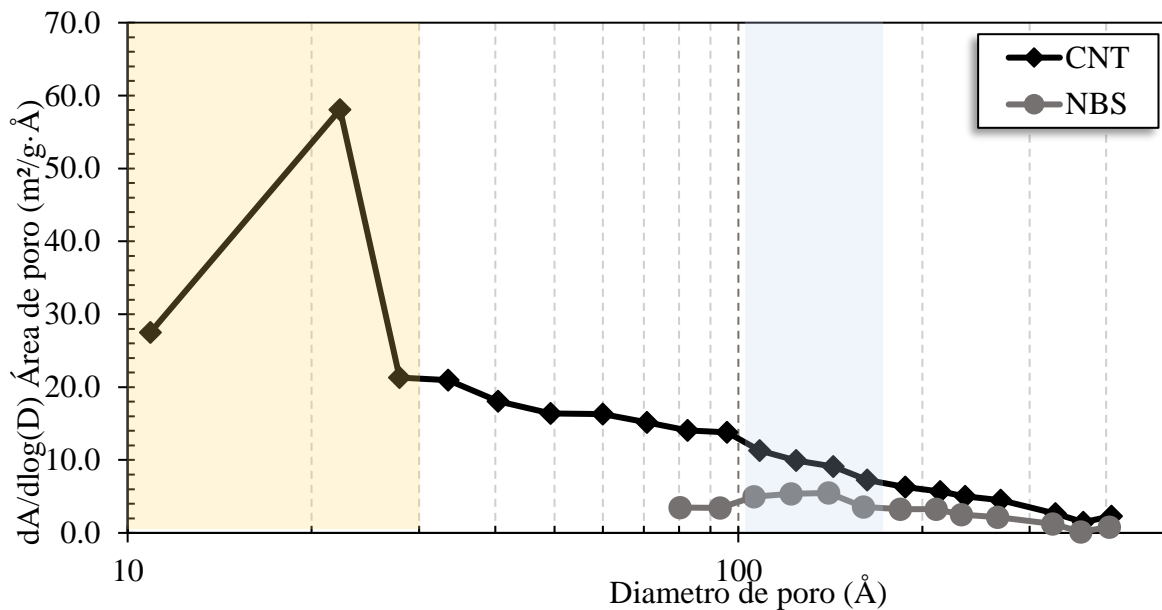


Figura 6. Distribución del tamaño de poro en muestras CNT y Tratada con NBS obtenidas a 14 días de inmersión.

La figura 7 muestra las isotermas de adsorción de nitrógeno en las muestras de CNT y tratadas con NBS, donde se observa la presencia de isotermas de tipo IV (de acuerdo a la IUPAC) referidas a las características de los materiales mesoporosos y macroporosos de tipo de cuello de botella o irregulares.

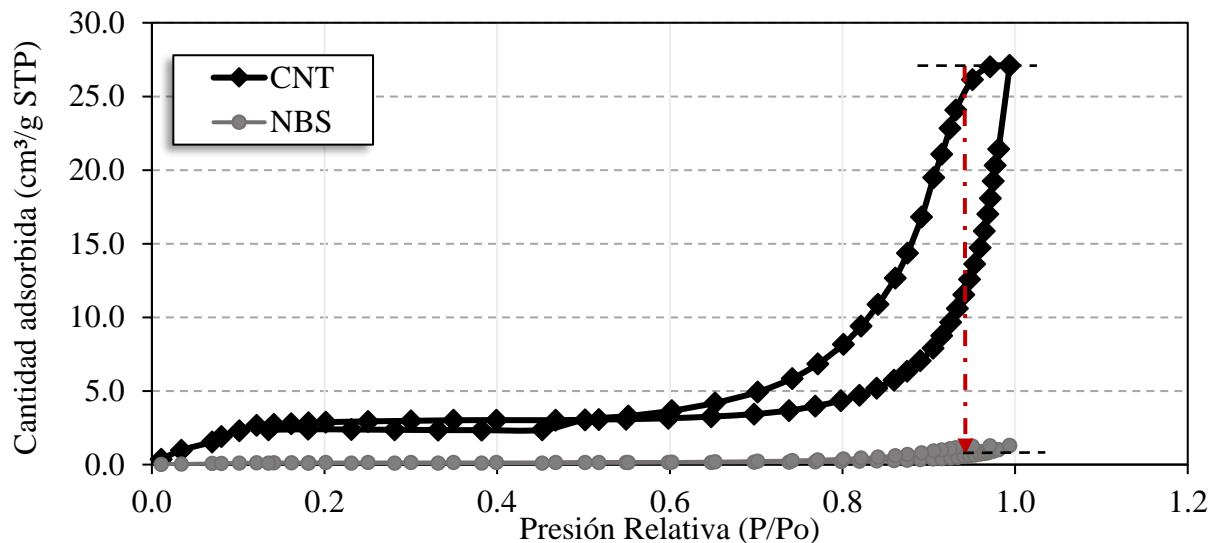


Figura 7. Isotermas de adsorción en muestras CNT y Tratada con NBS obtenidas a 14 días de inmersión.

En general, se observa una reducción en el volumen de adsorción nitrógeno alrededor del 90% en las muestras tratadas con NBS durante los primeros 14 días de inmersión con respecto a la muestra CNT, indicando una reducción en los diámetros de poro y por ende la reducción de la permeabilidad. Por lo tanto, se confirma que, bajo las condiciones experimentales utilizadas aquí, el uso de NBS en solución acuosa durante el curado promueve el ingreso de NBS logrando reducir los poros capilares pequeños concordando con los resultados obtenidos por Hou, siendo éstos responsables de la permeabilidad en los materiales base cemento portland (Cai et al. 2016; Hou et al. 2013, Hou et al., 2015).

En la figura 8 se observan los resultados obtenidos de los especímenes de mortero que fueron expuestos en un ambiente rico en CO₂ con el objetivo de evaluar su efecto.

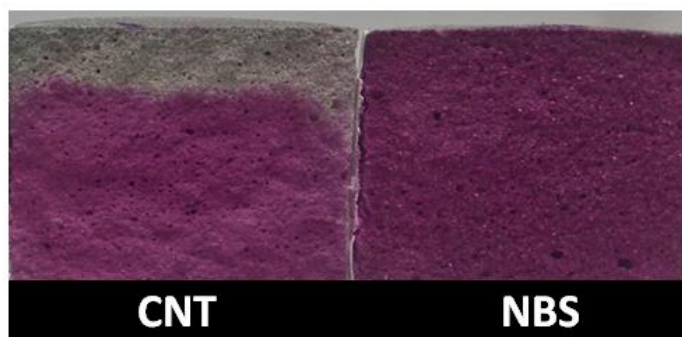


Figura 8. Se presenta el avance en la carbonatación en las muestras CNT y tratada con NBS.

Se observa una clara disminución de la profundidad de carbonatación en las muestras de mortero tratadas con NBS con respecto a la muestra CNT. Por lo tanto, es posible concluir que el efecto generado en los morteros se debe a una disminución en la permeabilidad debido al bloqueo de los poros tipo cuello de botella. El bloqueo provoca una disminución de la interconductividad y por ende un incremento de la resistividad eléctrica de la matriz cementante.

En la tabla 2 se presentan los resultados obtenidos de los especímenes de mortero expuestos en un ambiente rico en Cl⁻.

Tabla 2. Concentración de cloruros en las muestras CNT y tratada con NBS.

Zonas	Total Cl ⁻ (% por peso de cemento)	
	CNT	NBS
1	17.23	0.09
2	12.85	0.06
3	10.72	0.07

Los resultados confirman una disminución en la concentración de cloruros, lo que evidencia una disminución en la difusión de iones Cl⁻ a través de la matriz cementante en las muestras tratadas con NBS y consecuente disminución del transporte de agentes agresivos a través de los morteros. Por lo tanto, la disminución de la concentración de cloruros evidencia una disminución de la permeabilidad, lo que concuerda con los resultados de presentados anteriormente. Definitivamente, el incremento de la vida útil de ECR recién colocada podría ser obtenido al aplicar un tratamiento como el descrito aquí. El proceso de curado empleando NBS podría ser considerado una nueva opción para incrementar la durabilidad durante el proceso constructivo, siendo este último una de las principales problemáticas de la pérdida de durabilidad.

4. CONCLUSIONES

La aplicación NBS inducida durante el curado externo a través de una solución, de acuerdo a las condiciones experimentales utilizadas aquí, permite concluir que:

- El transporte de humedad durante el proceso de curado favorece el ingreso de las NBS hacia el interior de la matriz cementante.
- La resistividad del mortero tratado con NBS incremento hasta 7 veces por encima de la muestra CNT a partir de sus primeros 21 días de inmersión en agua.

- La disminución de la adsorción de N_2 se atribuyó a la reducción de la interconexión de la porosidad y por consiguiente la reducción de la permeabilidad, evitando así la introducción de iones Cl^- y de CO_2 .

Se comprueba que la aplicación de las NBS durante el proceso de curado, puede resultar prometedora en el incremento de la durabilidad en las ECR.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento a PAICYT-UANL IT435-15. Dulce Cruz-Moreno agradece al CONACYT por la beca No. 414932 otorgada para su formación doctoral.

6. REFERENCIAS

- Achal, V., Mukherjee, A. (2015), *A review of microbial precipitation for sustainable construction*. Construction and Building Materials, 93, 1224–1235.
- Barnat-Hunek, D., Smarzewski, P., Suchorab, Z. (2016), *Effect of hydrophobisation on durability related properties of ceramic brick*. Construction and Building Materials, 111, 275–285.
- Cai, Y., Hou, P., Duan, C., Zhang, R., Zhou, Z., Cheng, X., Shah, S. (2016), *The use of tetraethyl orthosilicate silane (TEOS) for surface-treatment of hardened cement-based materials: A comparison study with normal treatment agents*. Construction and Building Materials, 117, 144–151.
- Cárdenas H., Struble, L. (2008), “*Modeling electrokinetic nanoparticle penetration for permeability reduction of hardened cement paste*”. ASCE J Mater Civ Eng ; 20(11):683–691.
- Du, H., Du, S., Liu, X. (2015), *Effect of nano-silica on the mechanical and transport properties of lightweight concrete*. Construction and Building Materials, 82, 114–122.
- Efome, J. E., Baghbanzadeh, M., Rana, D., Matsuura, T., Lan, C. Q. (2015), *Effects of superhydrophobic SiO_2 nanoparticles on the performance of PVDF flat sheet membranes for vacuum membrane distillation*. Desalination, 373, 47–57.
- Fajardo, G., Cruz-López, A., Cruz-Moreno, D., Valdez, P., Torres, G., Zanella, R. (2015), *Innovative application of silicon nanoparticles (SN): Improvement of the barrier effect in hardened Portland cement-based materials*. Construction and Building Materials, 76, 158–167.
- Franzoni, E., Varum, H., Natali, M. E., Bignozzi, M. C., Melo, J., Rocha, L., Pereira, E. (2014), *Improvement of historic reinforced concrete/mortars by impregnation and electrochemical methods*. Cement and Concrete Composites, 49, 50–58.
- Hou, P., Cheng, X., Qian, J., Zhang, R., Cao, W., Shah, S. P. (2015), *Characteristics of surface-treatment of nano- SiO_2 on the transport properties of hardened cement pastes with different water-to-cement ratios*. Cement and Concrete Composites, 55, 26–33.
- Hou, P., Kawashima, S., Kong, D., Corr, D. J., Qian, J., Shah, S. P. (2013), *Modification effects of colloidal nano- SiO_2 on cement hydration and its gel property*. Composites Part B: Engineering, 45(1), 440–448.
- Hou, P., Zhang, R., Cai, Y., Cheng, X., Shah, S. P. (2016), *In situ $Ca(OH)_2$ consumption of TEOS on the surface of hardened cement-based materials and its improving effects on the Ca-leaching and sulfate-attack resistivity*. Construction and Building Materials, 113, 890–896.
- Jalal, M., Mansouri, E., Sharifipour, M., Pouladkhan, A. R. (2012), *Mechanical, rheological, durability and microstructural properties of high performance self-compacting concrete containing SiO_2 micro and nanoparticles*. Materials and Design, 34, 389–400.
- Ji, T. (2005), *Preliminary study on the water permeability and microstructure of concrete incorporating nano- SiO_2* . Cement and Concrete Research, 35(10), 1943–1947.
- Jia, L., Shi, C., Pan, X., Zhang, J., Wu, L. (2016), *Effects of inorganic surface treatment on water*

- permeability of cement-based materials*. Cement and Concrete Composites, 67, 85–92.
- Kawashima, S., Hou, P., Corr, D. J., Shah, S. P. (2013), *Modification of cement-based materials with nanoparticles*. Cement and Concrete Composites, 36(1), 8–15.
- Khaloo, A., Mobini, M. H., Hosseini, P. (2016), *Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete*. Construction and Building Materials, 113, 188–201.
- Koleva, D. A., Copuroglu O., Breugel K., van Ye G., de Wit J. H. W. (2008), *Electrical resistivity and microstructural properties of concrete materials in conditions of current flow*. Cement Concr Compos 30:731–44.
- Kong, Y., Wang, P., Liu, S., Gao, Z. (2016), *Hydration and microstructure of cement-based materials under microwave curing*. Construction and Building Materials, 114, 831–838.
- Kupwade-patil, K., Al-aibani, A. F., Abdulsalam, M. F., Mao, C., Bumajdad, A., Palkovic, S. D., & Büyüköztürk, O. (2016), *Microstructure of cement paste with natural pozzolanic volcanic ash and Portland cement at different stages of curing*. Construction & Building Materials, 113, 423–441.
- Lakshmi, R. V., Bharathidasan, T., Bera, P., Basu, B. J. (2012), *Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating*. Surface and Coatings Technology, 206(19–20), 3888–3894.
- Pacheco-Torgal, F., Jalali, S. (2009), *Sulphuric acid resistance of plain, polymer modified, and fly ash cement concretes*. Construction and Building Materials, 23(12), 3485–3491.
- Pigino, B., Leemann, A., Franzoni, E., Lura, P. (2012), *Ethyl silicate for surface treatment of concrete - Part II: Characteristics and performance*. Cement and Concrete Composites, 34(3), 313–321.
- Polder, R. B. (2001). *Test methods for on site measurement of resistivity of concrete - a RILEM TC-154 technical recommendation*. Construction and Building Materials, 15(2–3), 125–131.
- Pour-Ali, S., Dehghanian, C., Kosari, A. (2015), *Corrosion protection of the reinforcing steels in chloride-laden concrete environment through epoxy/polyaniline-camphorsulfonate nanocomposite coating*. Corrosion Science, 90, 239–247.
- Rtimi, S., Pulgarin, C., Sanjines, R., Kiwi, J. (2016), *Accelerated self-cleaning by Cu promoted semiconductor binary-oxides under low intensity sunlight irradiation*. Applied Catalysis B: Environmental, 180, 648–655.
- Sánchez, M., Alonso, M. C., González, R. (2014), *Preliminary attempt of hardened mortar sealing by colloidal nanosilica migration*. Construction and Building Materials, 66, 306–312.
- Trapote-Barreira, A., Cama, J., Soler, J. M. (2014), *Dissolution kinetics of C-S-H gel: Flow-through experiments*. Physics and Chemistry of the Earth, 70–71, 17–31.
- Wyrzykowski, M., Ghourchian, S., Sinthupinyo, S., Chitvoranund, N., Chintana, T., Lura, P. (2016), *Internal curing of high performance mortars with bottom ash*. Cement and Concrete Composites, 71, 1–9.
- Zahedi, M., Ramezaniapour, A. A., Ramezaniapour, A. M. (2015), *Evaluation of the mechanical properties and durability of cement mortars containing nanosilica and rice husk ash under chloride ion penetration*. Construction and Building Materials, 78, 354–361.
- Zhang, M. H., Li, H. (2011), *Pore structure and chloride permeability of concrete containing nano-particles for pavement*. Construction and Building Materials.
- Zhu, L. J., Zhu, L. P., Zhang, P.-B., Zhu, B. K., Xu, Y.-Y. (2016), *Surface zwitterionization of poly(vinylidene fluoride) membranes from the entrapped reactive core-shell silica nanoparticles*. Journal of Colloid and Interface Science, 468, 110–119.
- Zhu, Y. G., Kou, S. C., Poon, C. S., Dai, J. G., Li, Q. Y. (2013), *Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete*. Cement and Concrete Composites, 35(1), 32–38.