

**Dana Koňáková, Monika Čáchová, Magdalena Doleželová, Lenka Scheinherrová,  
Eva Vejmelková, Robert Černý**

Department of Materials Engineering and Chemistry, Faculty of Civil Engineering, Czech Technical University in Prague,  
Czech Republic

## **Odporność na wysoką temperaturę betonów otrzymanych z dwóch różnych cementów**

### **High-temperature resistance of concretes produced of two different cements**

**Słowa kluczowe:** kompozyty cementowe, cement portlandzki, cement glinowy, włókna trwałe termicznie, wysokie temperatury, pozostałe właściwości

**Keywords:** cement composites, Portland cement, calcium aluminate cement, thermally stable fibers, high temperatures, residual properties

#### **1. Wstęp**

Beton jest materiałem o dużej odporności w stosunku do swojego otoczenia, szeroko stosowanym w budownictwie. Jednakże, istnieje duże prawdopodobieństwo wystąpienia uszkodzeń w ekstremalnych warunkach. Typowym przykładem takich warunków jest pożar i działanie wysokich temperatur. Do czynników, które mają duży wpływ na stopień uszkodzenia betonu w wysokich temperaturach, należą: szybkość wzrostu temperatury, maksymalny jej poziom, czas ekspozycji, szybkość chłodzenia z maksymalnej temperatury, warunki panujące po ochłodzeniu oraz poziom przenoszonych obciążeń (1, 2). Pomimo dużego wpływu wymienionych czynników, w rzeczywistości otaczające warunki mogą być trudne do przewidzenia, lub bardziej precyzyjnie, trudne do kontroli.

Innym ważnym czynnikiem wpływającym na odporność konstrukcji na pożar lub działanie wysokich temperatur jest skład betonu (3). W odróżnieniu od warunków temperaturowych, skład betonu można dostosować do wymaganej odporności termicznej. Problem projektowania cementowych materiałów kompozytowych, odpornych na działanie wysokich temperatur, jest złożony. Należy wziąć

#### **1. Introduction**

Concrete, in regards to its surroundings, is a highly resistant material widely used in the building industry. However, there is a high probability of damage likely to occur when it is exposed to extreme conditions. A typical example of such situation is fire and the exposure to high temperatures. The parameters of heating, which has major impact on the degree of concrete damage, are the rate of heating, maximum attained temperature, duration of exposure, method of cooling after reaching the maximum temperature, post-cooling treatment and the level of applied load (1, 2). Despite the major impact of mentioned factors, in a real structure the surrounding conditions can be hardly predicted or, more precisely, they can be hardly influenced.

The specific composition of a cement composite is another important parameter affecting the resistance of a structure to fire or high temperatures (3). In a comparison with the parameters of heating, the composition can be optimized with respect to thermal resistance demands. The problem of designing cement composite materials resistant to high temperatures is a complex and in-depth

pod uwagę dwa główne aspekty: odporność stosowanych składników na podwyższoną temperaturę oraz zgodność ich właściwości w wysokiej temperaturze. Beton jest materiałem składającym się z wielu składników, głównie z matrycy cementowej, kruszywa, porów (wypełnionych powietrzem i roztworem o różnym stężeniu jonów), a także różnego rodzaju zbrojeniem. Defekty w betonie, takie jak pęknięcia, rozwarstwienia, osłabienie lub przerwanie wiązania między matrycą cementową a zbrojeniem lub odspojenie części warstw powierzchniowych wywołanych ogrzewaniem, są spowodowane głównie rozkładem uwodnionych faz, niezgodnością termiczną właściwości kruszywa i zaczynu cementowego oraz ciśnieniem powstającym w porach zaczynu cementowego (4).

W celu otrzymania betonu odpornego na wysokie temperatury, należy rozważyć zastosowanie cementu glinowego, o dużej zawartości  $Al_2O_3$  (5). Oczywiście należy wziąć pod uwagę, że ze względu na przemianę fazową produktów hydratacji (6), betony z cementu glinowego mogą stracić około 30% do 50% swojej wytrzymałości. Dobrze znane jest zniszczenie kilku budynków w latach 1970 i 1980, w wyniku czego zastosowanie betonu z tego cementu do wykonywania konstrukcji przenoszących obciążenia zostało zabronione. Niemniej jednak, beton z cementu glinowego, zachowuje się korzystnie w kontakcie z ogniem i wysokimi temperaturami, co jest nadal jego zaletą. W porównaniu z cementem portlandzkim, cement glinowy różni się zasadniczo składem fazowym: główną fazą jest glinian monowapniowy CA, obok którego, w przypadku dużej zawartości glinu, występuje dwuglinian wapnia  $CA_2$  i  $C_{12}A_7$  (7). Ta ostatnia faza jest prawie zawsze obecna w cemencie glinowym. Głównymi produktami hydratacji glinianów wapnia są nietrwałe gliniany wapnia: dziesięciowodny glinian wapnia  $CAH_{10}$ , ośmiowodny glinian  $C_2AH_8$  oraz termodynamicznie trwałe sześciowodny glinian trójwapniowy  $C_3AH_6$  (8) i wodorotlenek glinu  $AH_3$ . Wiadomo, że proces hydratacji zależy w dużym stopniu od temperatury.

Kiedy zaczyn z cementu glinowego jest wystawiony na działanie podwyższonych temperatur, ulega on dużym zmianom (9). W temperaturze około  $110^\circ C$  odparowuje woda powierzchniowa i woda odparowywalna oraz usuwana jest woda związana w amorficznym żelu  $AH_3$ . W około  $150^\circ C$  rozpoczyna się proces dehydratacji uwodnionych glinianów wapniowych, a w  $300^\circ C$  zachodzi rozkład krystalicznego gibbsytu  $AH_3$ . W temperaturze  $500^\circ C$ , rozpoczyna się powstawanie fazy  $C_{12}A_7$ . Ze wzrostem temperatury przechodzi ona w glinian wapnia CA, a także w dwuglinian wapnia  $CA_2$ . W temperaturze wyższej od  $1400^\circ C$  powstaje  $CA_6$ .

Wzmocnienie betonu włóknami ma ważne znaczenie. Włókna są stosowane z kilku powodów, przede wszystkim w celu zwiększenia wytrzymałości betonu na rozciąganie, zginanie i odporności na uderzenia, odporności na mróz, a także zmniejszenia skurczu oraz kruchości betonu. Wybór rodzaju włókien: ze stali, szkła, węgla lub organiczne, głównie polipropylenowe, zależy od oczekiwanych właściwości kompozytu. Należy wziąć pod uwagę, które właściwości będą w rozpatrywanym przypadku najważniejsze. W przypadku betonów odpornych na ogień, ważną właściwością będzie zmniejszenie łuszczenia się warstw powierzchniowych

issue with two main aspects: the temperature resistance of utilized components and their compatibility in high temperature conditions. Concrete is a multiphase material mainly composed of the cement matrix, aggregate, pores (filled with air and solution with different ions concentration) and nowadays usually also of various types of reinforcement. The defects in concrete, such as cracks, delamination, weakening or disruption of bonds between cement matrix and reinforcement, or peeling off parts of the surface layers due to heating are caused mainly by dehydration of hydrated phases, thermal incompatibility between the aggregates and cement paste, and the pore pressure within the cement paste (4).

The application of calcium aluminate cements rich in  $Al_2O_3$  can be considered a beneficial factor for achieving the concrete resistance to high temperatures (5). Obviously, one has to take into account that, due to the conversion of hydration products (6), calcium aluminate cement based concretes can lose about 30% to 50% of their strength. It is a well known fact that after several collapses of structures in the 1970s and 1980s its use for load bearing concrete was forbidden. Nevertheless, it performs suitably when in contact with fire and high temperatures where its utilization still has its advantages. In a comparison with Portland cement, calcium aluminate cement fundamentally differs in its phase composition; the main phase is monocalcium aluminate CA, which in the case of higher alumina content is accompanied by calcium dialuminate  $CA_2$  and dodecacalcium heptaaluminate  $C_{12}A_7$  (7). The last one is nearly always present in calcium aluminate cements. The main products of hydration of calcium aluminates are metastable calcium aluminate decahydrate  $CAH_{10}$  and dicalcium aluminate octahydrate  $C_2AH_8$ , thermodynamically stable tricalcium aluminate hexahydrate  $C_3AH_6$  (8), and aluminum hydroxide  $AH_3$ ; the hydration process is known to strongly depend on temperature.

When hydrated calcium aluminate cement is exposed to elevated temperatures, the following changes occurs (9). Temperature about  $110^\circ C$  is necessary for evaporating of surface and unbound moisture and also bound water of amorphous  $AH_3$  gel is removed. At about  $150^\circ C$  the dehydration process of calcium aluminate hydrates begins, and at  $300^\circ C$  decomposition of crystalline gibbsite  $AH_3$  starts. After temperature is increased to  $500^\circ C$ , the formation of dodecacalcium heptaaluminate  $C_{12}A_7$  is initiated. With growing temperature it is then converted back to calcium aluminate CA and further also to calcium dialuminate  $CA_2$ . At the temperatures higher than  $1400^\circ C$  monocalcium hexaaluminate  $CA_6$  is formed.

Fiber reinforcement is an essential part of most cement composite designs. Fibers are utilized for several reasons, such as increasing the toughness of concrete, tensile, flexural and shear strength, impact resistance, frost resistance, restraining the shrinkage, preventing the brittle behavior of concrete. The choice of fibers (steel, glass, synthetic, organic, etc.) depends on the desired properties of the composite and has also to take into account where the improvement is exactly sought. For fire resistant composites, an important characteristic is the ability of fibers to lessen the spalling of the surface layer and also to increase the fracture energy after heating. Basalt fibers seem to be a suitable choice for a high tem-

i wzrost energii pęknięcia w podwyższonej temperaturze. Włókna bazaltowe wydają się być odpowiednim wyborem dla betonów odpornych na wysokie temperatury, dzięki ich trwałości w szerokim zakresie temperatur od  $-200^{\circ}\text{C}$  do  $+800^{\circ}\text{C}$  (10). Co więcej, są one przyjazne dla środowiska i nieszkodliwe, mają dobrą odporność na działanie środków chemicznych i są dostępne na rynku (11). Chociaż włókna bazaltowe zmniejszają urabialność świeżej mieszanki betonowej, to poprawiają wytrzymałość na zginanie i na rozciąganie, twardość, odporność na ścieranie, wytrzymałość zmęczeniową oraz przenoszenie pewnych obciążeń po wystąpieniu spękań oraz zmniejszają zdolność do odkształceń (12). Stwierdzono również, że obecność włókien bazaltowych znacznie zmniejsza skurcz suszenia zaczynu cementowego lub zaprawy oraz zwiększa wytrzymałość i właściwości wiążące zaczynu w pierwszych dniach hydratacji (13).

W wyniku ogrzewania betonu, właściwości mechaniczne, jak również inne parametry fizyczne ulegają znacznemu pogorszeniu (14, 15). Stopień degradacji zależy od wielu czynników. Jednym z nich jest zawartość wilgoci. Działanie wysokiej temperatury w połączeniu z dużą zawartością wody w porach może prowadzić do niebezpiecznego łuszczenia się i odpryskiwania warstw powierzchniowych (16). Niebezpieczeństwo tych zmian, nie biorąc pod uwagę dalszego pogorszenia właściwości materiału, jest dwójakie: ryzyko zranienia osób lub uszkodzenia innych obiektów w pobliżu spowodowane odpryskami ostrych kawałków betonu oraz zmniejszenie przekroju elementu konstrukcyjnego, ograniczające jego nośność. Przepuszczalność kompozytów cementowych ma również wielkie znaczenie. W przypadku bardziej zwartego materiału, jest utrudniony transport pary wodnej, co powoduje wzrost ciśnienia w porach i dodatkowe naprężenia w materiale. Inną bardzo ważną cechą jest zdolność rozchodzenia się ciepła, zależna od przewodności cieplnej, współczynnika dyfuzji cieplnej oraz pojemności cieplnej betonu (17). Mniejsza zdolność rozchodzenia się ciepła w przypadku dużych gradientów temperatury w materiale, może zwiększać wstrząs termiczny, a więc również ryzyko łuszczenia. Jest to tylko kilka przykładów powodów, dla których należy zbadać zachowanie się betonów cementowych w wysokich temperaturach oraz podejść do tego problemu jako zagadnienia złożonego z wielu problemów.

W niniejszym artykule, przeanalizowano odporność na wysokie temperatury betonu w oparciu o badania szerokiego zakresu właściwości fizycznych. Podstawowe właściwości fizyczne a mianowicie: wytrzymałość mechaniczna, transport wody i pary wodnej oraz właściwości termiczne, oceniono po poddaniu betonu działaniu trzech różnych temperatur, a mianowicie:  $105^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$  i  $1000^{\circ}\text{C}$ . Badania przeprowadzono na czterech kompozytach cementowych, różniących się składem. Zostały one zaprojektowane i wykonane z dwóch cementów: portlandzkiego i glinowego. Zbadano również wpływ przypadkowo rozproszonych włókien bazaltowych.

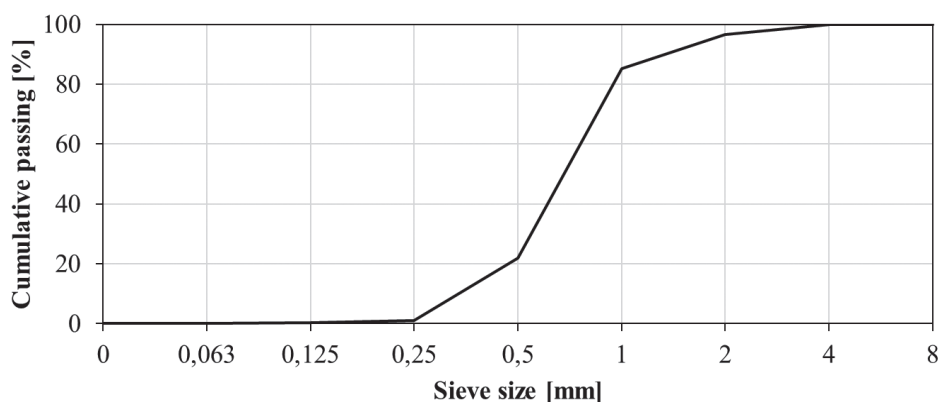
perature resistant composite, due to their good stability in a wide range of temperatures from  $-200^{\circ}\text{C}$  to  $+800^{\circ}\text{C}$  (10). Moreover, they are environmentally friendly and non-hazardous, have a good resistance to chemical attack and are commercially available (11). Although basalt fibers somehow reduce workability of fresh concrete, they improve bending and tensile strength, toughness, abrasion resistance, fatigue strength, deformation capability, and load bearing capacity after cracking (12). It was also observed that the presence of basalt fibers significantly reduces drying shrinkage of cement paste or mortar and increases the strength and bond properties of cement paste in early ages (13).

Due to the effects of heating, mechanical properties, as well as the other physical parameters, are significantly deteriorated (14, 15). The degree of deterioration is dependent on many factors. One of them is the moisture content. High temperature exposure in a combination with the high amount of water present in the pore system can result in dangerous spalling and explosive cracking of the surface layer (16). The danger of this phenomenon, when not considering the further deterioration of the material, is twofold; the risk of hurting people or damaging other objects nearby due to the flying sharp pieces and the reduction in cross-section decreasing the load bearing capacity of the structural element. The permeability of cement composite is also of a great importance. In the case of more compact material, generated pressurized water vapor has very little possible ways how to escape, and causes additional stresses within the structure. Another strongly influencing characteristic is the ability of heat propagation, affected mainly by thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat capacity (17). A lesser propagation of heat results in higher temperature gradients in the material that can increase thermal stress, thus also the risk of spalling. These are just a few examples of the variety of reasons for studying the behavior of cement composites in high temperature conditions as a complex problem with many aspects.

In this paper the high-temperature resistance of cement composites is analyzed using the measurement of a wide range of physical properties. Basic physical characteristics, mechanical strength, water and water vapor transport parameters, and thermal properties are determined after exposure to the temperatures of  $105^{\circ}\text{C}$ ,  $400^{\circ}\text{C}$ , and  $1000^{\circ}\text{C}$ . The experiments are performed on four cement composites, differing by the used raw materials. They are designed using the ordinary Portland cement and calcium aluminate cement; the effect of randomly distributed basalt fibers is investigated as well.

## 2. Materials and heating conditions

The composition of the four studied composite mixes is presented in Table 1. Calcium aluminate cement Secar 71 was used as the main binder. It was produced by the French company Kerneos, SA, its specific surface area was  $380\text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ . Portland cement CEM I 52.5R was chosen as the second studied binder, for the reference purpose. It was produced by Lafarge, a.s., Čížkovice, its specific surface area was  $390\text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ . Chemical composition of both ce-



Rys. 1. Krzywa przesiewu piasku kwarcowego

Fig. 1. Grading curve of silica sand

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BETONÓW [kg m<sup>-3</sup>]

COMPOSITION OF CONCRETES [kg m<sup>-3</sup>]

Składnik \ mieszanka kompozytowa Component \ composite mixture	PS0	PSF	CS0	CSF
Cement glinowy / Calcium aluminate cement	-	-	900	900
Cement portlandzki / Portland cement	900	900	-	-
Kruszywo krzemionkowe / Silica aggregate 0.1/0.6 mm	465	465	465	465
Kruszywo krzemionkowe / Silica aggregate 0.3/0.8 mm	297	297	297	297
Kruszywo krzemionkowe / Silica aggregate 0.6/1.2 mm	234	234	234	234
Kruszywo krzemionkowe / Silica aggregate 1.0/4.0 mm	168	168	168	168
Włókna bazaltowe / Basalt fibers	-	14.5	-	14.5
Woda / Water	225	225	225	225

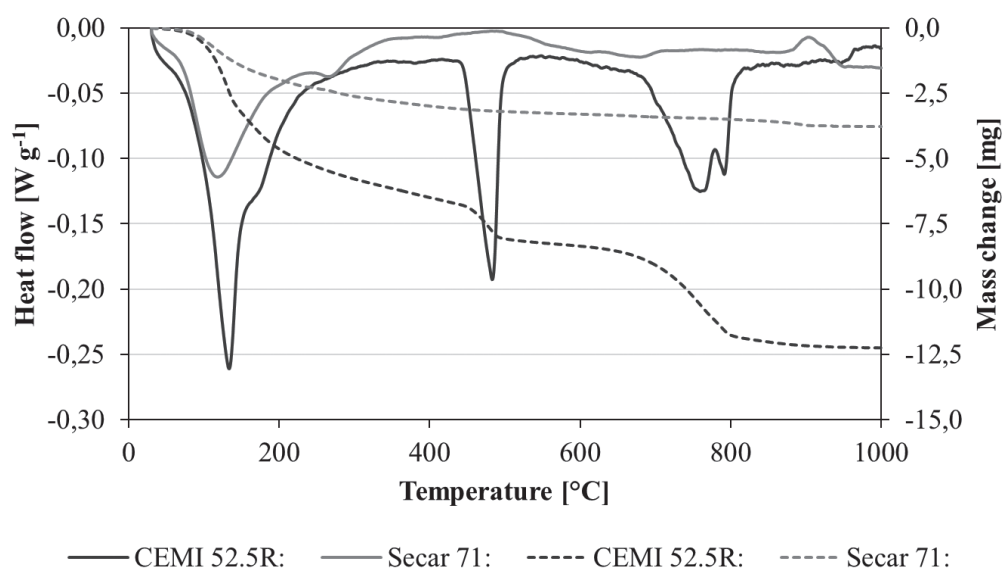
## 2. Materiały i warunki poddania próbek działaniu wysokich temperatur

Skład czterech badanych mieszanek betonowych przedstawiono w tablicy 1. Głównym spoiwem był cement glinowy Secar 71, produkowany przez francuską firmę Kerneos, SA. Powierzchnia właściwa cementu wynosiła 380 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. Drugim spoiwem, a zarazem referencyjnym, wybrano cement portlandzki CEM I 52.5R produkowany przez Lafarge, a.s., Čížkovice. Powierzchnia właściwa tego cementu wynosiła 390 m<sup>2</sup>kg<sup>-1</sup>. Skład chemiczny obu cementów podano w tablicy 2. Kruszywo stanowiły cztery rodzaje piasku kwarcowego, pochodzące z kamieniołomu Sklopísek STRELEC, a. s.. Ich kumulacyjną krzywą przesiewu przedstawiono na rysun-

ments is shown in Table 2. Four gradings of silica sand taken from the quarry of Sklopísek Střeleč, a. s., were used as aggregate. Their cumulative grading curve is presented in Fig. 1; they contained at least 99.2% of silica and less than 0.04% of iron oxide. Basalt fibers of 12 mm length were produced by Basaltex, a. s., their chemical composition is shown in Table 2. The amount of fibers was chosen using an empirical optimization process aimed at the achievement of satisfactory bending strength. Plasticizer Sika ViscoCrete-1035CZ was added for the improvement of workability of the mixes. The amount of water and plasticizer was set experimentally considering the attainment of the consistency F3 according to the standard (18).

In the sample preparation process dry components (aggregate and cement) were properly mixed at first. Then a portion of water containing plasticizer was added. After a few minutes of additional mixing, fibers were gradually added. Finally, the remaining water was poured in. The resulting fresh mixture was then placed into a specific mold where it was cured for 24 h at temperature (22 ± 1)°C and relative humidity (50 ± 5)%. Specimens after demolding were left in the same laboratory conditions for 28 days.

The suitable temperatures for the thermal treatment were chosen according to the results obtained for both hydrated cements by differential scanning calorimetry and ther-



Rys. 2. Wyniki różnicowej kalorymetrii skaningowej i termogravimetrii zhydratyzowanych cementów

Fig. 2. Differential scanning calorimetry and thermogravimetry of hydrated cements

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU I WŁÓKIEN BAZALTOWYCH, OKREŚLONY METODĄ FLUORESCENCJI RENTGENOWSKIEJ  
CHEMICAL COMPOSITION OF CEMENTS AND BASALT FIBERS AS DETERMINED BY THE X-RAY FLUORESCENCE METHOD

Materiał / tlenek Material / oxide	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Cement glinowy / Calcium aluminate cement	27.50	70.80	0.06	0.27	0.58	0.21	0.42
Cement portlandzki / Portland cement	64.90	6.40	1.20	0.30	18.10	1.00	2.40
Włókna bazaltowe / Basalt fibers	8.92	17.60	1.66	2.66	54.39	3.62	9.77

ku 1. Zawierają one co najmniej 99% krzemionki i mniej niż 0,04% tlenku żelaza. Zastosowano włókna bazaltowe o długości 12 mm, produkowane przez Basaltex, a. s.. Ich skład chemiczny podano w tablicy 2. Dodatek włókien dobrano doświadczalnie, tak aby zapewnić zadowalającą wytrzymałość na zginanie. W celu poprawy urabialności mieszanek betonowych zastosowano plastyfikator Sika ViscoCrete-1035CZ. Ilość wody i plastyfikatora ustalono doświadczalnie, biorąc pod uwagę osiągnięcie konsystencji F3, zgodnie z normą (18).

W procesie przygotowania próbek, w pierwszej kolejności zmieszano suche składniki (kruszywa i cement), a następnie dodano wodę zawierającą plastyfikator. Po kilku minutach mieszania stopniowo dodawano włókna. Na koniec dodano pozostałą wodę. Otrzymaną świeżą mieszankę umieszczono w formach, w których przebywała przez 24 godziny w temperaturze  $22 \pm 1$  °C i wilgotności względnej  $50 \pm 5$  %. Próbkę po rozformowaniu przechowywano w tych samych warunkach przez 28 dni.

Temperatury, odpowiednie do przeprowadzenia doświadczeń, wybrano na podstawie wyników badań za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej oraz termogravimetrii, zaczynów z obu cementów. Rysunek 2 pokazuje, że procesy zachodzące poniżej temperatury 250°C były związane głównie z utratą wolnej wody z porów kapilarnych i wody związanej w hydratách (C-S-H w przypadku cementu portlandzkiego oraz C-A-H i AH<sub>3</sub> w przypadku cementu glinowego). Pierwszą wybraną temperaturą było 105°C. Zastosowano ją w celu odróżnienia wpływu wody odparowywalnej od nieodparowywalnej. W przypadku cementu portlandzkiego, rozkład wodorotlenku wapniowego zachodzi w 450°C, zatem druga wybrana temperatura wynosiła 400°C. Inny pik na krzywej DTA zaczynu cementowego zarejestrowano w zakresie 700-800°C. Jest on związany z dekarbonatyzacją CaCO<sub>3</sub>. W przypadku cementu glinowego wystąpił mały pik endotermiczny w temperaturze 300°C, w której rozkłada się C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub>. Inny główny pik występował w temperaturze około 900°C. Powinien on odpowiadać tworzeniu się glinianu monowapniowego. Trzecią wybraną temperaturą jest 1000 °C. W temperaturze tej procesy rozkładu składników zaczynu są zakończone.

Wstępne oddziaływanie podwyższonej temperatury na beton przeprowadzono w następujący sposób. Najpierw próbki wysuszono przetrzymując je w suszarce w 105°C, przez 24 godziny, które traktowano jako próbki odniesienia. Próbkę ogrzewano w piecu elektrycznym, zamykanym od góry, z szybkością 0,5°C

mogravimetrii. Fig. 2 shows that processes up to the temperature of 250°C were mostly connected with the loss of free water in capillary pores and bound water in hydrates (C-S-H in the case of Portland cement and C-A-H and AH<sub>3</sub> in the case of calcium aluminate cement). The first temperature was thus selected as 105°C, in order to distinguish between the evaporable and non-evaporable water. In the case of Portland cement, calcium hydroxide decomposition occurred at about 450°C and therefore, the second loading temperature was chosen at 400°C. Another peak on DTA curve of Portland cement was recorded at the temperature range of 700-800°C which corresponded to CaCO<sub>3</sub> decomposition. In the case of calcium aluminate cement a small endothermic peak was observed at about 300°C where C<sub>3</sub>AH<sub>6</sub> was decomposed. Another minor peaks were found at about 900°C, which should correspond with the formation of monocalcium aluminate. The third temperature for thermal loading was chosen as 1000°C where most decomposition processes were supposed to be completed.

The thermal pre-treatment was performed as follows. At first, the specimens were dried in an oven at 105°C for 24 hours which presented the first, reference state for the comparisons. The exposure to 400°C and 1000°C was done in an electric top-cover furnace with the heating rate of 0.5°C per min. After reaching the final temperature (400°C or 1000°C), samples were exposed at that temperature for 3 hours. Cooling was slow and took place in the furnace.

### 3. Experimental methods

#### 3.1. Basic physical properties

Bulk density, matrix density, and open porosity were measured using the water vacuum saturation method (19) for nine samples (three for every temperature), with the dimensions of 50 x 50 x 50 mm. The samples were dried in an oven at 105°C at first to remove the evaporable water and their mass was determined. Then they were placed into a desiccator with de-aired water. During three hours air was evacuated with a vacuum pump from the desiccator. The samples were then immersed in water not less than 24 hours. After removing the samples from the desiccator, their mass was measured both on the air and after immersion in water. In this way, the volume can be determined which made possible to calculate bulk density, matrix density, and open porosity.

na minutę. Po osiągnięciu temperatur maksymalnych (400°C lub 1000°C), próbki przetrzymano w tej temperaturze przez 3 godziny. Po zakończeniu ogrzewania, próbki chłodzono powoli, w piecu.

### 3. Metody badań

#### 3.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Gęstość pozorną, gęstość rzeczywistą oraz porowatość otwartą zmierzono posługując się metodą próżniowego nasycania wodą (19). Zbadano 9 próbek (po trzy dla każdej temperatury) o wymiarach 50 x 50 x 50 mm. Próbki najpierw wysuszono w suszarce w 105°C, aby usunąć odparowywalną wodę i określono ich masę. Następnie, umieszczono je w eksykatorze próżniowym wypełnionym wodą. Przez trzy godziny z eksykatora usuwano powietrze za pomocą pompy próżniowej. Próbki pozostawiono zanurzone w wodzie, przez czas nie krótszy niż 24 godziny. Po wyjęciu z eksykatora próbki zważono w powietrzu oraz hydrostatycznie.

Strukturę porowatości zmierzono za pomocą porozymetrii rtęciowej. Rozmiar porów obliczono na podstawie zmierzonego ciśnienia, stosując równanie Washburna. Badania przeprowadzono posługując się porozymetrem rtęciowym PASCAL 140 i 440 (Thermo Scientific). Zakres stosowanego ciśnienia odpowiada wielkości porów o średnicach od 10 nm do 100 µm.

#### 3.2. Wytrzymałość

Wytrzymałość na ściskanie i zginanie wyznaczono zgodnie z normą (20). Badanie przeprowadzono na dziewięciu próbkach (po trzy dla każdej temperatury) o wymiarach 40 x 40 x 160 mm. Zastosowano zginanie trzypunktowe, a odległość pomiędzy punktami podparcia wynosiła 100 mm. Obciążanie próbek kontynuowano do momentu złamania. Zanotowano maksymalną wartość przyłożonej siły. Na podstawie oceny maksymalnego momentu zginającego oraz wskaźnika przekroju, obliczono wytrzymałość na zginanie. Wytrzymałość na ściskanie zmierzono na próbkach pozostałych po pomiarze wytrzymałości na zginanie. Dlatego, w tym przypadku zbadano osiemnaście próbek (po sześć dla każdej temperatury). Podczas próby ściskania próbki umieszczono pomiędzy dwoma stalowymi płytkami o wymiarach 40 x 40 mm, zwracając szczególną uwagę na osiowe obciążanie próbek. Podobnie jak w przypadku badania wytrzymałości na zginanie, zanotowano maksymalną siłę niszczącą.

#### 3.3. Transport wody i pary wodnej

Transport pary wodnej mierzono suchą oraz moką metodą miseczkową (21). Pomiary przeprowadzono na dziewięciu cylindrycznych próbkach (po trzy dla każdej temperatury) o średnicy 115 mm i wysokości 20 mm. Pomiary te prowadzi się w dwóch środowiskach, różniących się ciśnieniem parcjnym pary wodnej. W suchej metodzie miseczkowej stosuje się pojemniki z żelazem krzemionkowym, w celu utrzymania 5% wilgotności względnej. Aby wywołać jednokierunkowy transport pary wodnej przez próbki, ich ściany boczne są izolowane. Zamknięte pojemniki z próbkami umiesz-

Characterization of the pore structure was done by the mercury intrusion porosimetry. The pore size is then calculated from the measured pressure using Washburn's equation. The experiments were carried out using instruments PASCAL 140 and 440 (Thermo Scientific). The range of applied pressure corresponded to the pore diameters from 10 nm to 100 µm.

#### 3.2. Strength

Compressive and bending strength were determined according to the standard (20). Bending strength was measured using an MTS 100 loading device for nine samples (three for each temperature) with the dimensions of 40 x 40 x 160 mm. The experiment was arranged as a three-point bending test with 100 mm span length. Loading was continued until the breaking point, and the ultimate force was noted. By evaluating the maximum bending moment and the known section modulus, the bending strength was calculated. To determine the compressive strength the loading device EU40 was employed. Reminders of the samples left over after the measurement of bending strength were used. Therefore, eighteen samples (six for every temperature) were examined in this case. In the actual experiment samples were put between two steel pressure plates with the dimensions of 40 x 40 mm. Since only simple compression should be involved, special emphasis was given to the centering of the arrangement. The ultimate force was noted as in the case of bending strength. The compressive strength was calculated using the value of the active force and the known loading area.

#### 3.3. Water and water vapor transport parameters

Water vapor transport parameters were measured by the dry-cup and wet-cup methods (21). Nine cylindrical samples (three for every temperature) with a diameter of 115 mm and 20 mm height were used for the experiment. The principle of this measurement consisted in the establishment of two environments with different partial pressure of water vapor. In the dry-cup arrangement cups contained silica gel, which simulated 5% relative humidity. Specimens were water- and vapor proof insulated on four lateral sides. The purpose of this insulation was to achieve water vapor transport in only one dimension. Then, the samples were fixed at the upper part of the cups containing silica gel and sealed. The cups were then placed in a climatic chamber with the temperature of 25°C and relative humidity of 50%. For two weeks the cups were periodically weighed. The steady state values of mass gain or mass loss determined by linear regression over the last five readings were used to determine the water vapor diffusion resistance factor. After two weeks of measurement the cups were remade to the wet-cup arrangement. This entailed silica gel being exchanged for water, consequently simulating a relative humidity of 95%. Otherwise, conducting the experimental process of wet-cup measurement was the same as in the case of dry-cup experiment.

The liquid water transport was characterized by the water absorption coefficient. For the experimental measurement nine samples (three for every temperature) with the dimensions of

czono w komorze klimatycznej w temperaturze 25°C i wilgotności względnej 50%. Przez dwa tygodnie pojemniki z próbkami były regularnie ważone. Przyrost lub ubytek masy próbek, wyznaczone metodą regresji liniowej na podstawie pięciu ostatnich odczytów, posłużyły do wyznaczenia współczynnika oporu dyfuzyjnego pary wodnej. Po dwóch tygodniach pomiarów układ dostosowano do warunków mokrej metody miseczkowej. W tym celu, w miejsce żelu krzemionkowego do pojemników wprowadzono wodę, zapewniając wilgotność względną równą 95%. Pomiar przeprowadzono tak samo jak w przypadku suchej metody miseczkowej.

Parametry transportu wody oceniono na podstawie analizy współczynników absorpcji wody. Do ich wyznaczenia użyto dziewięciu próbek (po trzy dla każdej temperatury) o wymiarach 50 x 50 x 50 mm. Tak jak w przypadku oceny transportu pary wodnej, izolowano ściany boczne badanych próbek. Następnie, powierzchnię próbki zanurzano w wodzie na głębokość 1 - 2 mm. Przez cały czas badania utrzymywano stały poziom wody w zbiorniku, stosując butelkę Mariotta, z dwoma rurkami kapilarnymi. Jedną z nich, o średnicy wewnętrznej 2 mm, zanurzono w wodzie. Druga o średnicy wewnętrznej 5 mm, znajdowała się powyżej poziomu wody i rejestrowano wzrost masy próbek. Współczynnik absorpcji wody obliczano z krzywej sorpcji (22), wynikającej z danych pomiarowych. Pozorną dyfuzję wody wyznaczono metodą Kumarana, ze współczynnika absorpcji (23).

### 3.4. Właściwości termiczne

Przewodność cieplną i ciepło właściwe określono stosując aparat ISOMET 2104. Pomiar przeprowadzono na dziewięciu próbkach (po trzy dla każdej temperatury) o wymiarach 70 x 70 x 70 mm. Isomet 2104 jest urządzeniem wykorzystującym dynamiczną metodę pomiaru, stąd czas pomiaru wynosi mniej niż pół godziny. Pomiar polegał na analizie odpowiedzi termicznej materiału na impuls cieplny. Ciepło wytwarzane jest przez elektryczny opornik. Następnie rejestrowana jest temperatura materiału i oceniana na podstawie regresji wielomianowej. Ze względu na zależność przewodności cieplnej oraz pojemności cieplnej od obecności wody w materiale, pomiary zostały wykonane zarówno w stanie suchym jak i w stanie nasycenia wodą.

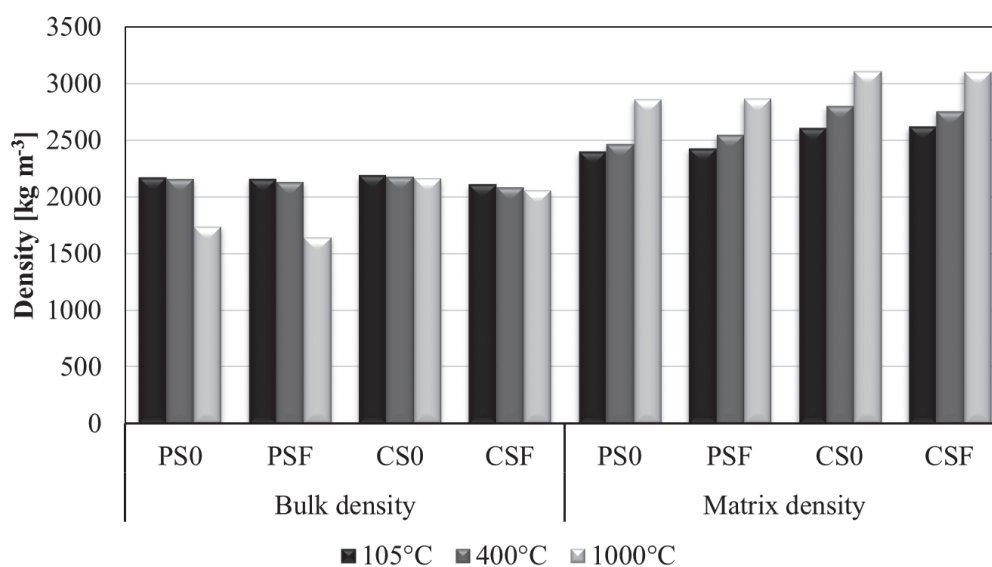
Pomiar odkształceń termicznych w zależności od temperatury zmierzono za pomocą dylatometru (24), na trzech próbkach o wymiarach 15 x 15 x 160 mm. Pomiar został przeprowadzony metodą porównawczą. Rzeczywisty współczynnik rozszerzalności cieplnej został określony przez porównanie analizowanej próbki z materiałem odniesienia. W tym celu, zastosowano rurkę korundową (o znormalizowanych właściwościach), w której umiesz-

50 x 50 x 50 mm were used. Specimens had to be insulated, as in the case of water vapor transport, on four lateral sides. Then the face side of the specimens was immersed 1 - 2 mm in the water. A constant water level in the tank was achieved by a Mariotte bottle with two capillary tubes. One of them, with an inside diameter of 2 mm, was submerged under the water level. The second one, with an inside diameter of 5 mm, remained above water level. The automatic balance allowed recording of the increase in mass to the specimen. The water absorption coefficient was calculated from the sorptivity plot (22) which was taken from measured data. Apparent moisture diffusivity was calculated from water absorption coefficient using the method proposed by Kumaran (23).

### 3.4. Thermal properties

Using an ISOMET 2104 device, thermal conductivity and specific heat capacity were determined. Measurement was performed for nine samples (three for each temperature) with the dimensions of 70 x 70 x 70 mm. ISOMET 2104 is a commercial device which applies a dynamic measurement method, so that the time it takes to make a measurement is reduced to less than half an hour. The measurement process is based on an analysis of a temperature response of an analyzed material to heat flow impulses. The heat flow is induced by a resistor heater. The temperature is then recorded and evaluated from the polynomial regression. Because of the impact of the water presence on thermal conductivity, as well as on specific heat capacity, both studied characteristics were measured in both dry state and water saturated state.

The measurement of thermal strain depending on temperature was performed by a linear thermal horizontal dilatometer (24) for three samples with the dimensions of 15 x 15 x 160 mm. The device utilizes a comparative method; the real thermal expansion is determined by comparing the analyzed specimen with a standard. For that purpose, corundum having standardized properties was employed in the form of a tube where the measured specimen was placed. One side of the specimen was placed against the fixed



Rys. 3. Gęstość pozorna i gęstość matrycy betonów ogrzewanych w różnych temperaturach

Fig. 3. Bulk density and matrix density of concretes heated at different temperature

czono badaną próbkę. Jedna strona próbki stykała się z nieruchomą ścianą rurki, a druga strona próbki stykała się z ciąglem, połączonym ze wskaźnikiem zmian długości. Szybkość ogrzewania próbek wynosiła 1°C na minutę, a temperatura maksymalna wynosiła 800°C.

## 4. Wyniki i dyskusja

### 4.1. Podstawowe właściwości fizyczne

Wpływ obu cementów oraz włókien na gęstość pozorną po wysuszeniu w 105°C był niewielki [rysunek 3]. Maksymalna różnica gęstości pozornej wynosiła 3%. Wyrzanie próbek w 400°C również nie miało prawie żadnego wpływu na gęstość pozorną. Zmniejszyła się ona o około 1% w przypadku wszystkich betonów. Wyrzwanie próbek w 1000°C, spowodowało zmniejszenie gęstości pozornej betonów z cementu portlandzkiego o 22%, a kompozytów z cementu glinowego o mniej niż 2%. Betony z włóknami miały nieco mniejszą gęstość pozorną niż bez nich dodatku.

Hydratacja cementu glinowego spowodowała, że gęstość matrycy cementowej była o około 8% większa niż gęstość matrycy z cementu portlandzkiego [rysunek 3]. Wpływ dodatku włókien bazaltowych na gęstość matrycy był bardzo niewielki; otrzymane wartości różniły się o mniej niż 1%. Podczas ekspozycji w wysokich temperaturach nastąpił rozkład hydratów i powstawanie bezwodnych faz o większej gęstości. W związku z tym, gęstość matrycy cementowej we wszystkich betonach wzrosła średnio o około 5% po ogrzewaniu w temperaturze 400°C i o 16% w przypadku ogrzewania w temperaturze 1000°C.

Betony z cementu glinowego miały średnio o 42% większą porowatość otwartą niż kompozyty z cementu portlandzkiego [rysunek 4]. Mniejszy wpływ na porowatość otwartą miał dodatek włókien. W tym przypadku wzrosła ona o około 15%. Ogólnie wpływ ekspozycji w wysokich temperaturach był ogromny. Jest to związane ze zmianami zachodzącymi w matrycy cementowej, związanej z powstawaniem bezwodnych faz o większej gęstości, a także z przemianami dotyczącymi kruszywa. Po wygrzewaniu w temperaturze 400°C porowatość otwarta we wszystkich betonach wzrosła o około 26%. Tendencja ta utrzymywała się ze wzrostem temperatury, jednak po wygrzewaniu próbek w 1000°C, betony z cementu glinowego wykazały lepszą odporność termiczną. Średni wzrost porowatości otwartej betonów z cementu portlandzkiego wyniósł około 75%, podczas gdy w przypadku kompozytów z cementu glinowego wyniósł około 45%.

Pomiary rozkładu wielkości porów w próbkach odniesienia wykazały, że w betonach z cementu portlandzkiego jest najwięcej porów o średnicy około 0,1 μm [rysunek 5]. Pory

wall and the second side touched a pull-rod which was connected to the length change indicator. The heating rate of the dilatometer was set at 1 °C per min and the maximum temperature of measurement was 800°C.

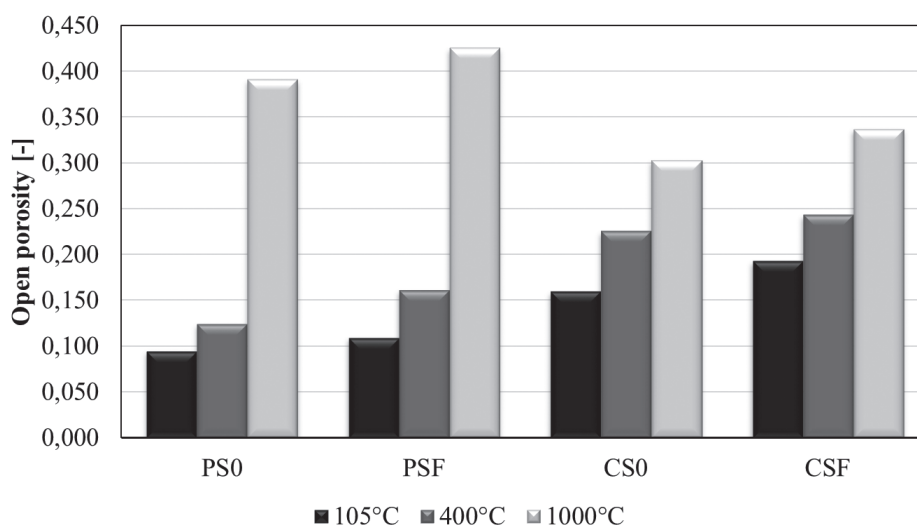
## 4. Results and discussion

### 4.1. Basic physical properties

In the reference state the influence of both cement and fibers on the bulk density was low (Fig. 3); it varied only up to 3%. The thermal loading at 400°C had almost no effect as well; the bulk densities decreased by about 1% for all studied cement composites. After the temperature exposure to 1000°C, the decrease of bulk densities of materials based on Portland cement was about 22%, but for composites containing calcium aluminate cement the change of bulk densities was less than 2%. The composites with fibers showed a little higher bulk densities than those without reinforcement.

The hydration of calcium aluminate cement led to somewhat heavier matrix; the values of matrix densities of composites from that cement were about 8% higher than when ordinary Portland cement was used (Fig. 3). The influence of basalt fibers on matrix densities of final composites was very low; the obtained values varied by less than 1%. Due to the temperature exposure material transformations occurred; hydrates were decomposed and more dense anhydrous phases were formed. Therefore, the residual matrix densities of all studied composites increased, in average by about 5% after exposure to 400°C and by 16% in the case of heating at 1000°C.

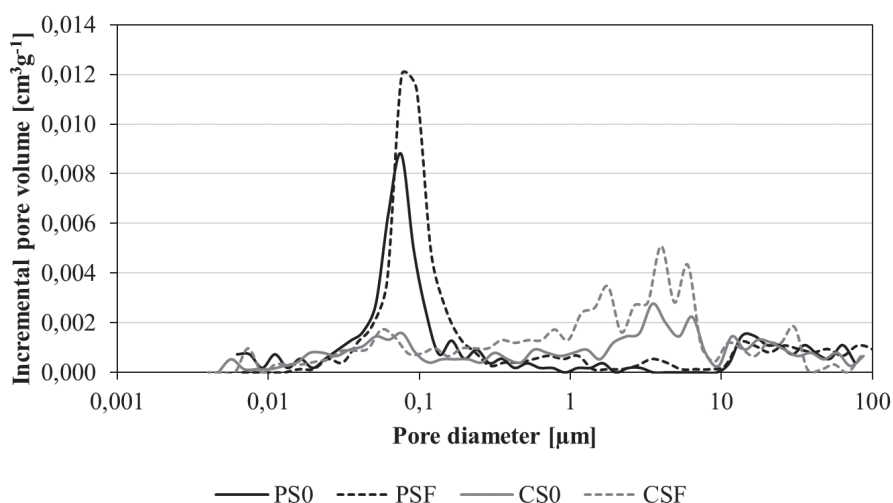
Composites based on calcium aluminate cement reached (in average) 42% higher values of open porosities that with Portland cement (Fig. 4). A lower impact on porosity could be observed in the case of fiber utilization. Open porosity was increasing by about 15% when fibers were added. Anyhow, the influence



Rys. 4. Porowatość otwarta betonów

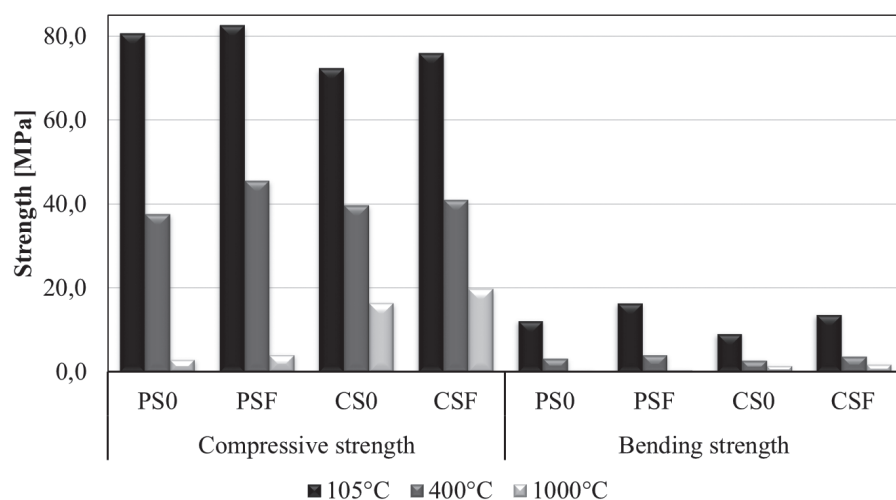
Fig. 4. Open porosity of concretes





Rys. 5. Krzywa rozkładu wielkości porów w betonach z cementu portlandzkiego i cementu glinowego

Fig. 5. Pore size distribution curves of concretes from Portland and calcium aluminate cements



Rys. 6. Wytrzymałość na ściskanie i zginanie betonów wygrzewanych w różnych temperaturach

Fig. 6. Compressive and bending strength of concretes heated at different temperature

te są mniejsze niż w przypadku betonów z cementu glinowego, w których maksimum porów przypadało pomiędzy 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Można więc przyjąć, że kompozyty z cementu glinowego, powinny mieć znacznie większą zdolność transportu wody. Dodatek włókien spowodował wzrost średniej średnicy porów. Uzyskane wyniki były zgodne z pomiarami porowatości otwartej.

#### 4.2. Wytrzymałość

W normalnych warunkach betony z cementu portlandzkiego osiągnęły wytrzymałość na ściskanie wyższą o około 9% niż kompozyty z cementu glinowego [rysunek 6]. Wyniki te są zgodne z pomiarami porowatości otwartej [rysunek 4]. Dodatek włókien spowodował wzrost wytrzymałości na ściskanie o około 4%. Stwierdzono zatem, że obecność włókien kompensuje wzrost porowatości otwartej spowodowany ich dodatkiem, ale nie powoduje znacznej poprawy wytrzymałości. Ogrzewanie w temperaturze 400°C, spowodowało spadek wytrzymałości na ściskanie, średnio

of high-temperature exposure was huge. It was associated with matrix changes (formation of denser dehydrated phases), as well as with aggregate transformations. When composites had been exposed to the temperature of 400°C the open porosities of all studied material increased by about 26%. This trend continued with increasing thermal loading but after pre-heating at 1000°C composites based on calcium aluminate cement exhibited better thermal resistance. The growth of open porosity was for Portland cement composites about 75% while for the those with calcium aluminate cement it was only 45%, in average.

The pore size distribution measurements in the reference state showed that composites from Portland cement had the maximum content of pores at about 0.1  $\mu\text{m}$  (Fig. 5). Their pore structure was finer than of the composites with calcium aluminate cements which had their maxima between 1 and 10  $\mu\text{m}$ . Therefore, it could be assumed that the composites with calcium aluminate cement should have considerably bigger ability of water transport. The influence of fiber utilization was reflected in the increase of the observed maxima, in particular. The achieved results were in conformity with the measurements of open porosity.

#### 4.2. Strength

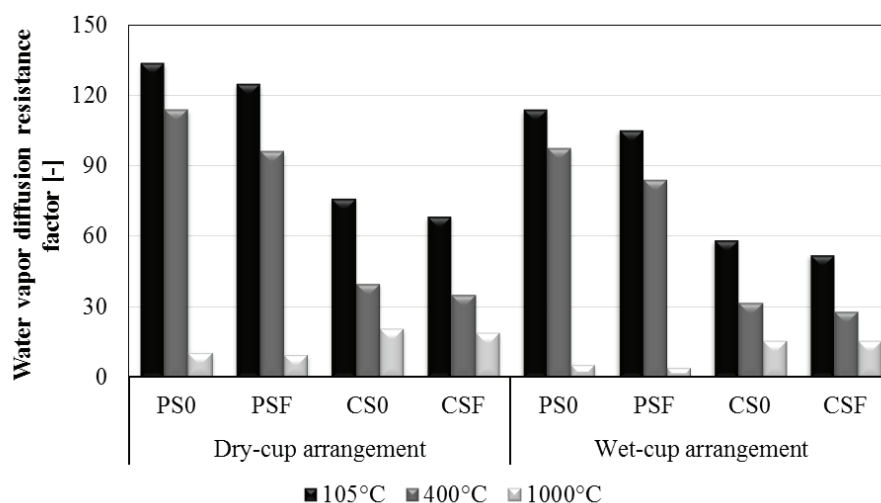
In the reference state the composites of Portland cement reached about 9% higher compressive strength than those based on calcium aluminate cement (Fig. 6). This was in a basic accordance with the open porosity measurements (Fig. 4). The influence of fiber addition was slightly positive; the compressive strength of reinforced composites was about 4% higher. Therefore, the presence of fibers was able to compensate for the increase of open porosity caused by their application in the mix but did not bring a substantial strength improvement. The exposure to 400°C led to a fall of compressive strength which was similar in all cases, about 47% in average. However, substantial differences were observed when the heating temperature was 1000°C. While the decrease of compressive strength for Portland cement composites was about 96%, regardless fiber utilization, for the materials based on calcium aluminate cement it was 77% for the samples without reinforcement and 74% when fibres were used. This was, apparently, in a good qualitative agreement with the thermal decomposition reactions, observed in the particular cement matrices by differential scanning calorimetry and thermogravimetry (Fig. 2).

o około 47% wszystkich próbek. Jednakże, znaczne różnice stwierdzono, po ogrzaniu próbek do temperatury 1000°C. Podczas, gdy spadek wytrzymałości na ściskanie betonów z cementu portlandzkiego wynosił około 96%, bez i z dodatkiem włókien, to w przypadku kompozytów z cementu glinowego wynosił 77% dla próbek bez włókien i 74% z ich dodatkiem. Wyniki te są zgodne z reakcjami rozkładu termicznego, zachodzącymi w tych matrycach cementowych, stwierdzonych na podstawie różnicowej kalorymetrii skaningowej i termograwimetrii [rysunek 2].

Pomiary wytrzymałości na zginanie wykazały ogólną tendencję podobną do wytrzymałości na ściskanie [rysunek 6]. W normalnych warunkach, wytrzymałość na zginanie betonów z cementu portlandzkiego była o około 21% większa, niż kompozytów z cementu glinowego. Efekt wzmocnienia matrycy włóknami był wyraźniejszy niż w przypadku wytrzymałości na ściskanie i wzrosła ona średnio o około 29%. Uzasadnia to również zastosowanie włókien jako składnika betonów, eksploatowanych w normalnych warunkach. W każdym przypadku, poddanie betonów działaniu temperatury wynoszącej 400°C spowodowało spadek wytrzymałości na zginanie, średnio o 72%. Po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C, spadek wytrzymałości na zginanie wyniósł 97% w przypadku betonów z cementu portlandzkiego i 85% dla kompozytów z cementu glinowego.

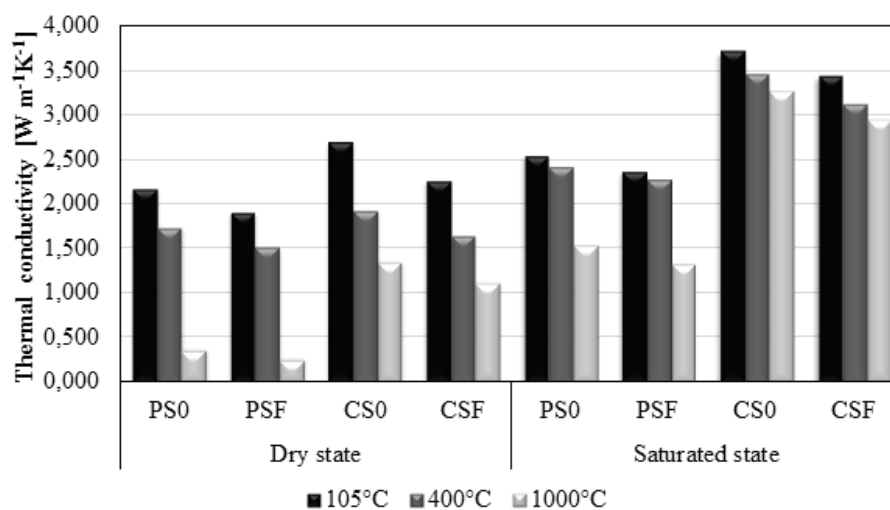
### 4.3. Transport wody i pary wodnej

W warunkach normalnych betony z cementu portlandzkiego wykazały współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej o około 47% większy niż kompozyty z cementu glinowego, w obu metodach doświadczalnych [rysunek 7]. Wykorzystanie włókien spowodowało zmniejszenie współczynnika oporu dyfuzyjnego pary wodnej o około 9%, w obu metodach. Wyniki te są zgodne z pomiarami porowatości [rysunek 4]. Współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury ekspozycji. W przypadku ogrzewania w 400°C jego spadek wyniósł około 18% dla kompozytów z cementu portlandzkiego i około 47% dla betonów z cementu glinowego. Zwiększenie temperatury do 1000°C spowodowało prawie 94% spadek współczynnika oporu dyfuzyjnego pary wodnej betonów z cementu portlandzkiego i 72% spadek w przypadku betonów z cementu glinowego. Tendencja ta była zgodna z rosnącą porowatością otwartą [rysunek 4]. Wpływ dodatku włókien na zmiany współczynnika oporu dyfuzyjnego pary wodnej w zależności od temperatury był bardzo mały. Należy



Rys. 7. Współczynnik oporu dyfuzyjnego pary wodnej betonów ogrzewanych w różnych temperaturach

Fig. 7. Water vapor diffusion resistance factor of concretes heated at different temperature



Rys. 8. Przewodność cieplna betonów ogrzewanych w różnych temperaturach

Fig. 8. Thermal conductivity of concretes heated at different temperature

For bending strength the overall tendency was similar to the compressive strength (Fig. 6). In the reference state the utilization of Portland cement resulted in about 21% higher bending strengths than when calcium aluminate cement was used. The positive effect of fiber reinforcement was more pronounced than for the compressive strength; an about 29% increase was observed, in average. This justified well their application in the mix in normal conditions. Regarding the impact of thermal loading, the temperature of 400°C caused a similar decrease of bending strength of all studied cement composites, the average decrease was about 72%. For the heating at 1000°C, the reduction of bending strength was almost 97% in the case of Portland cement composites and 85% for calcium aluminate cement composites; the effect of fibers was not evidenced.

zauważyć, że pomiary dwoma metodami miseczkowymi suchą i mokrą dały różne współczynniki oporu dyfuzyjnego pary wodnej. Wyniki otrzymane suchą metodą były zawsze większe od otrzymanych mokrą metodą miseczkową. Jest to jednak dobrze znane zjawisko, które obserwowano również w przypadku innych materiałów. Jest ono prawdopodobnie spowodowane przez częściowe podciąganie kapilarne skondensowanej pary wodnej, w warunkach dużej wilgotności względnej (25).

Współczynnik absorpcji wody zależał głównie od rodzaju użytego cementu [tablica 3]. Betony z cementu portlandzkiego cechowały się niższymi o około 41% współczynnikami od kompozytów z cementu glinowego. Jest to zgodne z rozkładem wielkości porów [rysunek 5]. W tym przypadku czynnikiem decydującym, była zawartość porów kapilarnych w przedziale od 1 do 10  $\mu\text{m}$  w betonach z cementu glinowego. Wpływ zawartości włókien był niekorzystny w obu przypadkach – spowodował wzrost współczynnika absorpcji wody. Można to uzasadnić zmianami w rozkładzie wielkości porów [rysunek 5]. Ogrzewanie spowodowało znaczny wzrost zdolności transportowych wody w betonach. Wygrzewanie betonów w temperaturze 400°C, spowodowało wzrost współczynnika absorpcji wody w zakresie od 30% do 53%. W przypadku temperatury 1000°C współczynniki absorpcji wody w przypadku betonów z cementu portlandzkiego wzrosły o 97%; podczas gdy dla betonów z cementu glinowego wzrost ten wynosił 88%. Wartości wilgotności nasycenia miały większy wpływ na pozorną dyfuzję wody w betonach [tablica 3] niż współczynniki absorpcji wody. W związku z tym otrzymane wyniki nie są przekonujące, tak samo jak pod względem zdolności materiału do transportu wody. Jednak należy zauważyć, że założenie stałej dyfuzji wody przyjętej w obliczeniach jest uproszczeniem, o ograniczonej możliwości zastosowania (26).

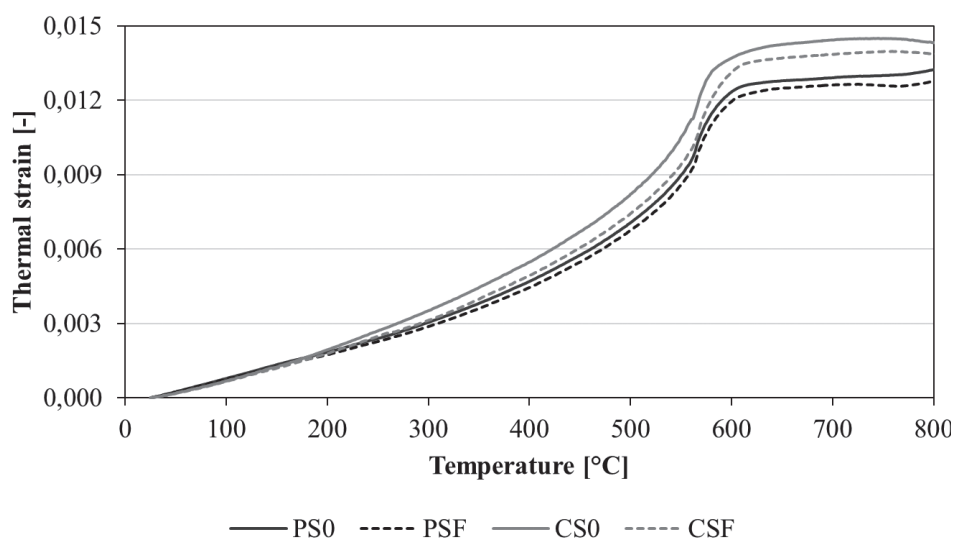
#### 4.4. Właściwości termiczne

Betony z cementu portlandzkiego miały po wysuszeniu w 105°C przewodnictwo cieplne mniejsze o 18% od betonów z cementu glinowego. W stanie nasycenia wodą różnica ta wynosiła 31%. Jest to sprzeczne z wynikami porowatości otwartej [rysunek 4]. Jednakże, należy wziąć pod uwagę inny skład matrycy, wynikający ze stosowania różnych rodzajów cementu oraz inne czynniki, które mają prawdopodobnie różny wpływ. Kolejnym czynnikiem, mającym wpływ na przewodność cieplną, może być inna, w przypadku obu rodzajów betonów, struktura porowatości, na którą wskazują różnice w rozkładzie wielkości porów [rysunek 5]. Zatem, nie ma prostej metody znalezienia związków przewodności cieplnej z innymi właściwościami betonów. Wpływ dodatku włókien na przewodność cieplną jest nieznaczny. Ich dodatek zmniejsza ją o 14% w próbkach suchych i o 7% w stanie nasycenia wodą. W tym przypadku wyniki były zgodne z wynikami porowatości otwartej

#### 4.3. Water and water vapor transport parameters

In the reference state composites based on Portland cement showed about 47% higher values of water vapor diffusion resistance factor than the materials with calcium aluminate cement, in both experimental arrangements (Fig. 7). Utilization of fibers led to a decrease of water vapor diffusion resistance factor, the fall was about 9% (for both environments). These findings were in accordance with the porosity data (Fig. 4). The water vapor diffusion resistance factor decreased with the increasing temperature exposure. In the case of heating at 400°C the decrease was of about 18% for Portland cement composites and about 47% for concrete from calcium aluminate cement. Heating at 1000°C caused an almost 94% drop of water vapor diffusion resistance factor of concretes prepared from Portland cement and 72% drop for those of calcium aluminate cement. This tendency was, once again, in accordance with growing open porosities (Fig. 4). The influence of random fiber reinforcement on the changes of water vapor diffusion resistance factor due to the temperature exposure was very low. It should be noted that both experimental arrangements (dry-cup and wet cup) showed different values of residual water vapor diffusion resistance factor; the achieved results obtained in the case of dry-cup arrangement were always higher than the wet-cup values. It is, however, a well-known phenomenon, which was observed also in the case of other materials. It is caused probably by a partial transport of capillary condensed water at higher relative humidity (25).

Water absorption coefficients in the reference state were influenced mainly by the used cements (Table 3). Concretes of Portland cement exhibited about 41% lower values than those from calcium aluminate cement. This was in a clear relation to the pore distribution (Fig. 5). The presence of capillary pores within the range of 1 to 10  $\mu\text{m}$  in concrete from calcium aluminate cement was the decisive factor in that respect. The impact of fiber reinforcement was negative in all cases, the water absorption coefficient always increased when fibers were added. This could be explained by the changes in pore distribution (Fig. 5), once again. Heating



Rys. 9. Odształcenia termiczne betonów z cementu portlandzkiego i cementu glinowego

Fig. 9. Thermal strain of concretes from Portland cement and calcium aluminate cement

Tablica 3 / Table 3

## PARAMETRY TRANSPORTU WODY

## LIQUID WATER TRANSPORT PARAMETERS

Typ kompozytu Composite type	Współczynnik absorpcji wody Water absorption coefficient [kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1/2</sup> ]			Pozorna dyfuzja wilgoci Apparent moisture diffusivity [m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]		
	105 °C	400 °C	1000 °C	105 °C	400 °C	1000 °C
PS0	0.0075	0.0128	0.2469	6.80E-09	9.94E-09	4.42E-07
PSF	0.0081	0.0172	0.2949	4.88E-09	1.12E-08	4.66E-07
CS0	0.0120	0.0184	0.1041	4.55E-09	9.47E-09	1.51E-07
CSF	0.0143	0.0203	0.1111	5.54E-09	1.33E-08	1.81E-07

[rysunek 4]. Potwierdziły one znaczny wpływ rodzaju matrycy na przewodność cieplną betonów.

Zależność przewodności cieplnej od poddania betonów działaniu wysokich temperatur, potwierdziła zgodność z wcześniej analizowanymi właściwościami. Przewodność cieplna betonów z cementu portlandzkiego uległa zmniejszeniu po wygrzewaniu w temperaturze 400°C o około 20% w stanie suchym oraz o 4% w stanie nasycenia wodą. W przypadku betonów z cementu glinowego, spadek ten wynosił około 28% w stanie suchym i około 8% w próbkach nasyconych wodą. Betony z cementu portlandzkiego ogrzewane do 1000°C miały mniejszą aż o 86% przewodność cieplną w stanie suchym i niższą o 42%, w stosunku do próbek nasyconych wodą. Przewodność cieplna betonów z cementu glinowego ogrzanych do 1000°C, była mniejsza o 50% w stanie suchym oraz o 13% w stanie nasycenia próbek wodą, w stosunku do próbek dojrzewających w warunkach normalnych. Dodatek włókien we wszystkich przypadkach zmniejszał nieznacznie przewodność cieplną próbek. Również w próbkach betonów o tym samym rodzaju matrycy, ważnym czynnikiem wpływającym na przewodność cieplną jest porowatość otwarta.

Ciepło właściwe betonów z cementu portlandzkiego, po wysuszeniu w 105°C, jest mniejsze o 8% i o 16% w stanie nasycenia próbek wodą od ciepła właściwego betonów z cementu glinowego [tablica 4]. Wpływ dodatku włókien na ciepło właściwe był bardzo mały. W wyniku poddania betonów działaniu wysokich temperatur ciepło właściwe próbek nieznacznie wzrosło. Wygrzanie próbek betonów z cementu portlandzkiego w 400°C spowodowało wzrost ciepła właściwego o około 6% w stanie suchym i o 9% w stanie nasycenia wodą. W przypadku betonów z cementu glinowego wzrost ciepła właściwego wynosił około 3% w obu przypadkach. Poddanie próbek działaniu temperatury wynoszącej 1000°C prowadziła do stopniowego wzrostu właściwej pojemności cieplnej. W przypadku betonów z cementu portlandzkiego wzrost ten był większy o 11% w stanie suchym i prawie o 40% w stanie nasycenia próbek wodą. Beton z cementu glinowego, po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C wykazał mniejszy wzrost ciepła właściwego. Wynosił on 5% w przypadku próbek suchych oraz około 7% po nasyceniu wodą. Zmiany pojemności cieplnej korespondują ze zmianami składu fazowego, spowodowanymi działaniem wysokiej tempe-

evoked a significant increase of water transport ability of studied materials. When the concretes were heated at the temperature of 400°C, the increase of water absorption coefficients ranged from 30% to 53%. In the case of temperature exposure at 1000°C the values of water absorption coefficient of the concretes from Portland cement grew by 97%; when calcium aluminate cement was used the increase was about 88%. The apparent moisture diffusivities of concretes (Table 3) were affected by the values of saturation moisture content in a more significant way than by the water absorption coefficients. Therefore, the obtained results were not convincing, as for the capability of liquid moisture transport of the materials under consideration. However, it should be noted that the assumption of constant moisture diffusivity involved in its calculation is a clear oversimplification with a limited applicability (26).

#### 4.4. Thermal properties

Composites of Portland cement had in the reference state after drying 18% lower thermal conductivity than those based on calcium aluminate cement; when they were saturated by water the difference was higher than 31%. This was contradictory to the open porosity data (Fig. 4). However, the different matrix composition resulting from the application of different types of cement was another factor which had to be taken into account in that respect; it acted probably in an opposite way. The third factor could be the different topology of the pore space of both composite types which was indicated by the substantial differences in the pore distribution (Fig. 5). Therefore, there was not any simple way how to relate the thermal conductivity values to the other parameters. The influence of fibers was relatively low; their utilization lowered the values of thermal conductivity by 14% in dry state and by 7% in water saturated state. In this case the results were in a qualitative agreement with the open porosity (Fig. 4) which confirmed the significant effect of the matrix type on the thermal conductivity of studied materials.

Regarding the effect of high-temperature exposure, the tendency was in conformity with the other parameters analyzed before. Thermal conductivity of concretes from Portland cement decreased due to the exposure at 400°C by about 20% in dry state and by 4% in water saturated state. When calcium aluminate cement was used, the decrease was about 28% for dry materials and about 8% when samples were saturated by water. Concretes heated at 1000 °C showed another drop of thermal conductivities. Concrete from Portland cement had almost 86% lower values of thermal conductivity in dry state and 42% lower in water saturated state. The concretes of calcium aluminate cement, when heated at the extreme temperature of 1000°C, showed thermal conductivity about 50% lower in dry state and about 13% lower in water saturation conditions. The influence of fiber utilization was the same in all cases; their presence always slightly decreased the

ratury [rysunek 2]. Betony z cementu portlandzkiego, wykazują mniejszą odporność na takie zmiany, co jest zgodne z ich mniejszą odpornością na wysokie temperatury.

Działanie temperatury do 400°C powodowało nieznaczne odkształcenia termiczne próbek betonów. Różnice w przypadku betonów z różnych cementów były relatywnie małe. Dodatek włókien spowodował nieznaczny spadek rozszerzalności cieplnej. W zakresie temperatur 570-600°C odnotowano znaczny wzrost odkształceń termicznych, spowodowany przez piasek zawarty w betonach. W 573°C  $\beta$ -kwarc przechodzi w odmianę polimorficzną  $\alpha$ . Ta przemiana powoduje rozszerzalność cieplną.

## 5. Podsumowanie

Zbadano odporność na wysokie temperatury czterech betonów z cementu portlandzkiego i cementu glinowego. Do dwóch, spośród badanych kompozytów, dodano włókna bazaltowe, które są trwałe w wysokich temperaturach. Zaczyny cementowe zbadano za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej i termograwimetrii, w celu wyznaczenia temperatur charakterystycznych, w których przygotowane próbki powinny być wygrzewane. Następnie, po ogrzaniu próbek do wybranych temperatur (105°C, 400°C i 1000°C) wyznaczono podstawowe właściwości fizyczne, parametry transportu wody i pary wodnej oraz właściwości cieplne.

Wyniki badań pokazały, że w stanie odniesienia – po wysuszeniu próbek w suszarce w 105°C w ciągu 24 godzin, betony z cementu portlandzkiego (PCC) miały lepsze właściwości niż betony z cementu glinowego (CAC). Może to być spowodowane przez rozkład  $AH_3$ . Porowatość otwarta PCC oraz zdolność transportu wody i pary wodnej były mniejsza, a wytrzymałość na ściskanie i wytrzymałość na zginanie większa. Dodatek włókien bazaltowych, rozmieszczonych przypadkowo, spowodował znaczny wzrost wytrzymałości na zginanie dla obu rodzajów kompozytów po wysuszeniu w 105°C, ale nieznaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie. Jest to spowodowane głównie przez zwiększenie porowatości otwartej, w wyniku dodatku włókien do mieszanki.

Oba rodzaje betonów PCC i CAC były w stopniu zadawalającym odporne na wygrzewanie w temperaturze 400°C. Pogorszenie ich właściwości było stosunkowo małe, a pozostałe właściwości były akceptowalne dla ich ograniczonego zastosowania jako materiałów konstrukcyjnych. Po wygrzewaniu w temperaturze 1000°C beton CAC zachował około 25% swojej wytrzymałości, dzięki czemu może on mieć bardzo ograniczone zastosowanie jako materiał konstrukcyjny, to właściwości betonu PCC pogorszyły się niemal całkowicie. Dwa najważniejsze czynniki wpływające na właściwości badanych kompozytów to rozkład C-S-H i  $Ca(OH)_2$  w betonach

Tablica 4 / Table 4

CIEPŁO WŁAŚCIWE  
SPECIFIC HEAT CAPACITY

Typ kompozytu Composite type	Ciepło właściwe – stan suchy Specific heat capacity – dry state [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]			Ciepło właściwe – stan nasycenia wodą Specific heat capacity – water saturated state [J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]		
	105 °C	400 °C	1000 °C	105 °C	400 °C	1000 °C
PS0	698	722	767	835	910	1357
PSF	691	754	800	898	1027	1469
CS0	751	775	791	1003	1035	1114
CSF	757	782	798	1061	1082	1105

thermal conductivity. The effect of open porosity was, thus for the same matrix type, governing also in this case.

Specific heat capacities of concretes from Portland cement showed in the reference state lower values (8% in dry state and 16% in water saturated state) than those of calcium aluminate cement (Table 4). Influence of fiber addition was very low. Due to the high-temperature exposure the specific heat capacity was slightly higher. In the case of heating at 400°C the increase of specific heat capacity of Portland cement concrete was about 6% in dry state and 9% in water saturated state. When calcium aluminate cement was used the increase was about 3% in both cases. The exposure at 1000°C led to progressive growth of the values of specific heat capacity. In the case of Portland cement concrete the growth was higher (11% in dry state and almost 40% in water saturated state). Composites of calcium aluminate cement exposed to the extreme temperature of 1000°C showed a lower increase of specific heat capacity. When the materials were dry the growth was about 5%, in the case of water saturation it was about 7%. The variations in specific heat capacity reflected well the changes in composition of the particular composites, caused by the change of phase composition induced by heating at high temperature (Fig. 2). Composites of Portland cement were, apparently, more susceptible to such changes which was in accordance with their lower high-temperature resistance.

High-temperature thermal strain of all composites was moderate up to approximately 400°C. The differences between the concretes with different cement matrices were relatively low, the presence of fibers slightly decreased the thermal expansion. The steep increase of thermal strain in the temperature range of 570-600°C was caused by the silica aggregate in the mixtures. At 573°C  $\beta$ -quartz was transformed to  $\alpha$ -polymorph, which was accompanied with expansion.

## 5. Conclusions

The resistance to high temperature of four concretes from Portland cement and calcium aluminate cement were analyzed. Two of the studied mixes were provided with randomly distributed basalt

PCC i wszystkich uwodnionych glinianów wapniowych w betonach CAC w temperaturze około 450°C, objętościowe zmiany krzemionki w 573°C spowodowane przez przemianę polimorficzną kwarcu  $\beta \rightarrow \alpha$  w obu betonach: PCC i CAC. Nie stwierdzono żadnego znacznego wpływu trwałych termicznie włókien na właściwości badanych betonów wygrzanych w temperaturach 400°C i 1000°C, niezależnie od rodzaju matrycy cementowej.

## Podziękowania

Niniejsze badania to zostało sfinansowane przez Czeską Fundację Nauki, w ramach projektu nr P104 / 12/0791 oraz Ministerstwo Edukacji, Młodzieży i Sportu Republiki Czeskiej, w ramach projektu nr SGS16 / 199 / OHK1 / 3T / 11.

## Literatura / References

1. D. N. Crook, M. J. Murray, Regain of strength after firing of concrete. *Mag. Conc. Res.*, **22**, 149-154 (1970).
2. A. Petzold, M. Röhrs, *Concrete for High Temperatures*. London: Maclaren and Sons Ltd., 1970.
3. P. K. Metha, P. J. M. Monreiro, *Concrete: Structure, Properties, and Materials*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall College Div., 1986.
4. S. Mindess, J. F. Young, D. Darwin, *Concrete*. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1981.
5. C. M. George, *Industrial Aluminous Cements*, Chapter 9, ed. P. Barues, *Structure and Performance of Cements*, Applied Science Publishers, London, New York.
6. W. Khaliq, H. A. Khan, High temperature material properties of calcium aluminate cement concrete. *Constr. Build. Mat.* **94**, 475-487 (2015).
7. A. Smith, T. Chotard, N. Gimet-Breart, D. Fargeot, Correlation between hydration mechanism and ultrasonic measurements in an aluminous cement: effect of setting time and temperature on the early hydration. *J. of the European Ceramic Society* **22**, 1947-1958 (2002).
8. N. Ukrainczyk, T. Matusinović, Thermal properties of hydrating calcium aluminate cement pastes. *Cem. Concr. Res.* **40**, 128-136 (2010).
9. V. Antonovič, J. Keriene, R. Boris, M. Aleknevičius, The Effect of Temperature on the Formation of the Hydrated Calcium Aluminate Cement Structure. *Procedia Engineering* **57**, 99-106 (2013).
10. V. Fiore, G. Di Bella, A. Valenza, Glass-basalt/epoxy hybrid composites for marine applications. *Materials and Design* **32**, 2091-2099 (2011).
11. V. Dhand, G. Mittal, K. Y. Rhee, S.-J. Park, D. Hui, A short review on basalt fiber reinforced polymer composites. *Composites Part B: Engineering* **73**, 166-180 (2015).
12. C. Jiang, K. Fan, F. Wu, D. Chen, Experimental study on the mechanical properties and microstructure of chopped basalt fibre reinforced concrete. *Materials and Design* **58**, 187-193 (2014).
13. N. Kabay, Abrasion resistance and fracture energy of concretes with basalt fiber. *Constr. Build. Mat.* **50**, 95-101 (2014).
14. L. Domagała, I. Hager, Influence of high temperature on compressive strength of structural lightweight concrete. *Cement Wapno Beton* **79**, 138-143 (2012).

fibers which are supposed to be thermally stable in the high-temperature range. The matrices of the investigated hardened mixes were analyzed at first using differential scanning calorimetry and thermogravimetry, in order to identify the characteristic temperatures at which the prepared specimens should be heated. Then, the basic physical properties, water and water vapor transport parameters, and thermal properties were determined after heating to the temperatures of 105°C, 400°C, and 1000°C, which were found the most appropriate.

Experimental results showed that in the reference state representing the specimens dried in an oven at 105 °C for 24 hours the Portland-cement concretes (PCC) exhibited overall better properties than the calcium aluminate cement concretes (CAC) which could be at least partially affected by the possible  $AH_3$  decomposition. The open porosity of PCC was lower, compressive and bending strengths higher, the capability of water and water vapor transport lower. The application of basalt fibers led in the reference state to a substantial increase in bending strength for both composite types but the compressive strength was improved only slightly, mainly because of the increase of open porosity induced by the incorporation of fibers in the cement matrices.

Both PCC and CAC were able to resist to the heating at 400°C in a satisfactory way; the deterioration of their properties was relatively low and the residual properties were still acceptable for their limited use in a structure. The situation after exposure to 1000°C was different. While CAC retained about 25% of its strength, thus it was still capable of some (though very limited) use, the properties of PCC were deteriorated almost completely. The two most important factors affecting the properties of the analyzed composites were, apparently, the decomposition of C-S-H and  $Ca(OH)_2$  in PCC and all calcium aluminate hydrates in CAC at approximately 450°C and the volumetric changes of silica aggregates at 573°C caused by the quartz  $\beta \rightarrow \alpha$  transition for both PCC and CAC. The effect of randomly distributed thermally stable basalt fibers was not found to have any substantial effect on the properties of the analyzed composites subjected to both 400°C and 1000°C, regardless of the matrix type.

## Acknowledgements

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No P104/12/0791, and Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, under project No SGS16/199/OHK1/3T/11.

15. I. Hager, T. Tracz, K. Krzemień, Usefulness of selected destructive and non-destructive methods in the assessment of concrete after fire. *Cement Wapno Beton* **81**, 145-151 (2014).
- 16 V. K. R. Kodur, L. Phan, Critical factors governing the fire performance of high strength concrete systems. *Fire Safety Journal* **42**, 482-488 (2007).
17. D. R. Flynn, Response of High Performance Concrete to Fire Conditions: Review of Thermal Property Data and Measurement Techniques. Milwood, USA: National Institute of Standards and Technology, 1999.
18. ČSN EN 206 - Concrete – Specification, performance, production and conformity. Prague: Czech Standardization Institute, 2014.
19. S. Roels, J. Carmeliet, H. Hens, O. Adan, H. Brocken, R. Černý, Z. Pavlík, C. Hall, K. Kumaran, L. Pel, R. Plagge, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials. *J. of Thermal Envelope and Building Science* **27**, 307-325 (2004).
20. ČSN EN 1015: Methods of test for mortar for masonry - Part 11: Determination of flexural and compressive strength of hardened mortar. Prague: Czech Standardization Institute, 2000.
21. ČSN 72 7031: Determination of water vapour diffusion coefficient of building materials by method without temperature gradient. Prague: Czech Standardization Institute, 2001.
22. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Free water intake as means of material characterization. *J. of Building Physics* **33**, 29-44 (2009).
23. M. K. Kumaran, Moisture diffusivity of building materials from water absorption measurements. *J. of Thermal Envelope and Building Science* **22**, 349-355 (1999).
24. A. Trník, I. Medveď, R. Černý, Measurement of linear thermal expansion coefficient of concrete at high temperatures: A comparison of isothermal and non-isothermal method. *Cement Wapno Beton* **79**, 363-372 (2012).
25. R. Černý, P. Rovnaníková, Transport processes in concrete. London: Spon Press, 2002.
26. T. Korecký, M. Keppert, J. Maděra, R. Černý, Water transport parameters of autoclaved aerated concrete: Experimental assessment of different modeling approaches. *J. of Building Physics* **39**, 170-188 (2015).