

Wpływ dodatku metakaolinu na odporność na pękanie ogniotrwałych betonów zbrojonych włóknami bazaltowymi

Influence of metakaolin addition on fracture properties of refractory concretes reinforced with basalt fibres

Słowa kluczowe: energia pęknięcia; oddziaływanie wysokich temperatur; włókna bazaltowe; cement glinowy; dodatek metakaolinitu.

Keywords: Fracture energy; compressive strength; flexural strength; high temperature impact; ceramic fibres; calcium aluminate cement; metakaolin additive.

1. Wstęp

Ogniotrwałe betony cementowe zbrojone włóknami mogą być bardzo przydatnymi materiałami, zwłaszcza dla specjalistycznych zastosowań. Ogniotrwałość każdego ze składników betonu może zapewniać trwałość zawierających je kompozytów w wysokich temperaturach. Niewystarczająca ogniotrwałość niektórych składników może spowodować zniszczenie całego układu. Odpowiednie projektowanie nowych materiałów, wykorzystujące nowoczesne i zaawansowane metody inżynierii materiałowej, pozwala osiągnąć oczekiwane i wymagane właściwości tych wyrobów (1). Głęboka znajomość własności stosowanych surowców, pozwala na osiągnięcie wymaganych właściwości produktów końcowych. Problem wykorzystania cementowych materiałów kompozytowych nie ogranicza się jedynie do zwiększenia wytrzymałości na obciążenie lecz postęp w badaniach tych betonów i związanych z nimi technologii daje generalnie nowe możliwości ich specjalistycznych zastosowań na różnych polach. Można wskazać różne obszary potencjalnych zastosowań kompozytów cementowych w tym dotyczące estetyki i architektury budowli, konstrukcji osłonowych dla elektrowni jądrowych, ochrony przeciwogniowej, bezpieczeństwa, ochrony przed pociskami i energią wybuchu oraz szeregiem innych unikalnych możliwości (2).

Zachowanie betonu w warunkach oddziaływania wysokich temperatur było wielokrotnie badane. Stwierdzono gwałtowne zmniejszenie właściwości mechanicznych (wytrzymałość na zginanie i ściskanie, modułu sprężystości) (3). Černý i in. (4) zbadali wpływ temperatury 800°C na właściwości wilgotnościowe i termiczne trzech rodzajów włókien szklanych wykorzystywanych do wzmacniania kompozytów cementowych. W celu zwiększenia ogniotrwałości Li i in. (5) badali możliwość zastosowania włókien PVA do betonu oraz wytrzymałość szczątkową, po ogrzaniu go do 600°C. Neville (33) podaje, że 600°C jest graniczną temperaturą, w której można stosować beton z cementu portlandzkiego.

1. Introduction

The refractory cement fibre concretes can be characterized as high utility materials suitable for specific applications. Fire resistance of each component can guarantee high temperature resistance of produced concrete. Unsatisfactory resistance to high temperature of some component could cause absolute collapse of entire system. Design methods for new materials development use very progressive and sophisticated way in the field of material engineering to achieve expected and required properties of products with untypical properties (1). Profound knowledge of used raw materials features enables to achieve the expected properties of final product. The issue of cement based materials is not limited only to load bearing structures and structural concrete but the increasing research in the field of cement composites and their technology brings in general new possibilities in their new special field of applications. We can find various possible areas of cement composites utilization including aesthetic, architecture, nuclear power plant shields, fire protection, security application, projectile impact and blast energy absorption and wide range of other unique opportunities (2).

The response of concrete to elevated temperature has been studied in several research works, in which authors stated the rapid decrease of mechanical parameters (compressive and flexural strength, modulus of elasticity) (3). Černý et al. (4) analysed the effect of elevated temperatures up to 800°C on hygric and thermal properties of three types of glass fibres reinforced cement composites. To improve fire-resistance of concrete Li et al. (5) studied the possible application of PVA fibres in concrete and its residual strength after exposure to 600°C. Neville (33) states that 600°C is the threshold temperature for Portland cement concrete.

The influence of high temperature on building materials caused by technological processes, fire accidents etc. were studied in

Badanie zachowania materiałów budowlanych w zastosowaniach przemysłowych, poddanych działaniu wysokich temperatur na przykład podczas pożarów itp., było przedmiotem licznych prac naukowych (7). Wysoka temperatura powoduje liczne mikrostrukturalne i chemiczne zmiany betonów cementowych, jako składnik główny (8). Najważniejszy jest rozpad fazy C-S-H i wodorotlenku wapnia w przypadku betonu z cementu portlandzkiego, w temperaturze przekraczającej 400°C (9). Problem odporności na działanie wysokich temperatur kompozytów cementowych może być rozwiązywany za pomocą różnych metod.

Kluczowy dla odporności termicznej projektowanego betonu jest wybór spoiwa. Wiele osłon przeciwogniowych wykonuje się głównie z gipsu (1). Cement glinowy Secar®71 w porównaniu ze zwykłym cementem portlandzkim, ma znacznie większą odpornością na działanie wysokich temperatur, jednak jego produkcja zużywa dużo energii.

W przypadku zastosowań przemysłowych, w temperaturach nie przekraczających 700°C można stosować kruszywa naturalne (szczególnie diabaz, bazalt i andezyt). Kompozyty wzmocnione włóknami mają większą wytrzymałość na rozciąganie, a nawet niektóre włókna są odporne na działanie wysokich temperatur (10, 11).

2. Materiały

2.1. Włókna bazaltowe

Naturalny bazalt jest często występującą skałą magmową o temperaturze topnienia w zakresie 1500-1700°C, co sugeruje możliwość jego szerokiego zastosowania w produkcji włókien (11). Zawartość SiO₂ w bazaltach waha się od 43 do 47% (12, 13) co ma znaczenie dla tej produkcji. Zalecana ilość nie przekraczająca 46% SiO₂ zapewnia dobrą urabialność stopu i uniknięcie niepożądanego krystalizacji podczas stygnięcia (14). Specyficzne właściwości włókien bazaltowych dają wiele możliwości praktycznego zastosowania, zwłaszcza w konstrukcjach narażonych na drastyczne warunki zewnętrzne oraz ekstremalne ekspozycje (15). Główna korzyść związana ze zastosowaniem włókien bazaltowych, wynika z ich wysokiej chemicznej i termicznej odporności. Biorąc pod uwagę aktualne wymagania dotyczące materiałów budowlanych, bardzo interesująca jest także ich niska cena w porównaniu z włóknami szklanymi lub stalowymi. Wynika to z relatywnie prostego procesu produkcyjnego, w trakcie którego nie jest konieczne stosowanie innych dodatków lub domieszek (16,17). Intensywny rozwój zastosowania włókien bazaltowych w formie mat lub, splotów itd. jest również spowodowany brakiem szkodliwego wpływu dla zdrowia, występującego w przypadku włókien azbestowych (18). Odporność na działanie wysokich temperatur umożliwia ich szerokie zastosowanie w przemyśle oraz technice budowlanej. Długotrwała wytrzymałość włókien bazaltowych i doskonałe właściwości mechaniczne umożliwiają ich zastosowanie nawet przy budowie osłon antyradiacyjnych (19-21).

Włókna bazaltowe są odporne na korozję w środowisku kwasowym i alkalicznym. Są również odporne na działanie wysokich i niskich

several research works (7). Cement concretes underwent several microstructural and chemical changes during high temperature interaction (8). The most important is the decomposition of C-S-H phase and calcium hydroxide in the case of Portland cement concrete when the temperature exceeds 400°C (9). The issue of high temperature resistance of cement based composites has been solved with several approaches.

The choice of binder is essential for high temperature composite design. Number of firewalls are based predominantly on gypsum (1). The calcium aluminate cement Secar®71, compared to ordinary Portland cement, has an excellent characteristics in relation to the high temperature resistance, but its production is much more energy consuming.

For application in industry, when the temperature do not exceed 700°C the crushed aggregates could be used (especially diabase, basalt and andesite). Reinforcing those composite by fibres ensures increased tensile characteristics; fibres are also resistant to high temperature (10, 11).

2. Materials

2.1. Basalt fibres

Natural basalt is the world-wide spread rock of volcanic origin. Igneous rocks as basalt has a sufficient melting temperature, just about 1500 – 1700°C, what allows their great industry application in form of fibres (12). Chemical properties, especially content of SiO₂, influence the possibility of fibres production (13, 14). Recommended limit up to 46% SiO₂ could ensure good workability of melted mixture, without undesirable crystallization during solidification (15). Unique properties of basalt fibres is their chemical and thermal resistance which is ensured by their physicochemical properties. With respect to current requirements for building materials very interesting is their low price, compared to glass or steel fibres (16). Production process is simple, without necessity to use other additives or admixtures (17, 18). Surface treatment of basalt fibres is sometimes applied to improve their adhesion to the matrix. Intensive development of basalt fibres in form of textiles, roving, etc. is also caused by the absence of health risks, compared to asbestos (19). Resistance to high temperatures, alkali-resistance and extremely low absorbability, allows their wide application in building industry and technical practise. Long-term durability of basalt fibres and excellent mechanical properties enable their application, even for nuclear shields production (20, 21).

Basalt fibres are resistant to corrosion in acid and also in alkaline solutions. They are resistant at high and low temperatures from -260°C to +750°C. An additional advantage of these fibres is high hardness (8.5 by Mohs), that increase of concrete resistance to abrasion. The advantage of basalt fibres compared to steel fibres is their low density, three times lower than that of steel (22). The addition of 1% to 2% by volume of concrete may be beneficial in structural application in which the improved resistance against

temperatur od -260°C do +750°C. Dodatkową korzyścią z zastosowania dodatku włókien bazaltowych jest ich wysoka twardość [8,5 w skali Mohsa], która podnosi odporność betonu na wietrzenie. Dodatek 1 do 2% objętości betonu może przynosić korzyści w konstrukcjach w których wymagane są podwyższone odporność na zmęczenie, wytrzymałość na zginanie oraz odporność na uderzenie i kruche pękanie. (22).

2.2. Cement glinowy

Spoiwo ma znaczny wpływ na właściwości końcowe betonu, a w szczególności na odporność na działanie wysokich temperatur. Duże znaczenie ma zwłaszcza strefa kontaktowa kruszywa i matrycy cementowej (23). Dobrze znanym problemem związanym z cementem glinowym jest ryzyko konwersji powodujące spadek wytrzymałości, które nie jest jednak ważne w przypadku zastosowań w materiałach ognioodpornych. W takich zastosowaniach wykorzystywany jest cement glinowy o dużej zawartości glinu, którego główną fazę stanowi CA, a w mniejszych ilościach CA₂ i α-Al₂O₃. Tak więc, do wykonywania elementów odpornych na działanie wysokich temperatur należy stosować cement glinowy zawierający więcej niż 70% Al₂O₃.

2.3. Metakaolinit

W ostatnich latach poświęcono wiele uwagi wykorzystaniu pazoonych materiałów ilastych w formie metakaolinitu (MK) jako materiału pucolanowego w zaprawach i betonie (1, 26, 27). Dodanie metakaolinitu podnosi wytrzymałość i mrozoodporność betonu również wtedy, gdy narażony jest on na działanie soli odladzających. Metakaolinit bywa również stosowany w produkcji betonów ognioodpornych. Zbadano (28) ten materiał pod kątem zastąpienia nim pyłu krzemionkowego w ognioodpornych betonach. Stwierdzono, że wytrzymałość końcowa na ściskanie betonu po wygrzewaniu w temperaturze 800°C i 1200°C była większa o 5% i 10% niż w przypadku zastosowania pyłu krzemionkowego. Vejmelkova i in. (29) stwierdzili, że odpowiednia ilość metakaolinitu podnosi odporność betonu na wstrząsy termiczne.

Skład chemiczny i powierzchnia właściwa (według Blaine'a) wykorzystywanego cementu glinowego Secar®71 oraz metakaolinitu Mefisto L 05 przedstawione zostały w tablicy 1. Metakaolinit dostarczony został przez Ceske Lupkove Zavody – Zakłady Przetwórstwa i Dostaw Glin Ogniotrwałych.

3. Skład próbek poddanych działaniu wysokich temperatur

Głównym celem programu badawczego było określenie wpływu wysokich temperatur na właściwości mechaniczne (wytrzymałość na zginanie f_{tm} , wytrzymałość na ściskanie f_{cm} i energia pęknięcia G_f) kompozytów. Oprócz właściwości mechanicznych, zbadano również zachodzące podczas prażenia, zmiany gęstości związane ze zmianami mikrostruktury. Wszystkie parametry określono po wysuszeniu próbek przez 24 h w temperaturze 105°C, a następnie prażeniu ich w 600°C i 1000°C. Wyniki porównano z uzyskanymi

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY CEMENTU GLINOWEGO I METAKAOLINITU
CHEMICAL COMPOSITION OF CALCIUM ALUMINATE CEMENT AND METAKAOLIN

Chemical properties	Secar ®71	Mefisto L 05
Al ₂ O ₃	70.80 %	38.50 %
CaO	27.50 %	0.20 %
SiO ₂	0.58 %	58.70 %
Fe ₂ O ₃	0.42 %	0.72 %
Na ₂ O	0.27 %	0.05 %
MgO	0.21 %	0.38 %
K ₂ O	0.06 %	0.85 %
TiO ₂	nd*	0.50 %
Specific surface area	m ² ·kg ⁻¹	306 m ² ·kg ⁻¹

*not determined

spalling and fatigue, modulus of rupture, impact resistance, and the fracture toughness of the concrete are required (23).

2.2. Calcium Aluminate cement

The binder significantly affect the final properties of concrete, especially the high temperature resistance; the interfacial transition zone of cement matrix with aggregate and fibers is very important (24). The well known problem of calcium aluminate cement concrete is the risk of so called conversion causing the decrease of concrete strength, but it is not important for refractory concrete. For such application calcium aluminate cements with high alumina content, higher than 70%, have to be used. Their phase composition are CA, as a main component CA₂ and α-Al₂O₃. With white fused alumina aggregate they can be used even up to 1800°C (34).

2.3. Metakaolin

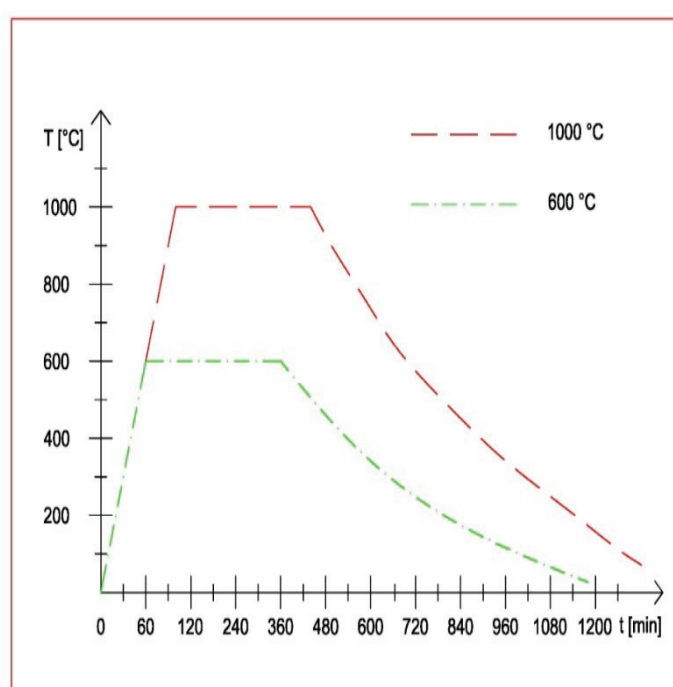
Metakaolin is produced by controlled kaolin calcination at temperature dependent on the raw material composition, but generally just at about 800°C (26, 27). The usage of metakaolin (MK), as a pozzolanic additive in mortars and concretes has received considerable attention in recent years (1, 28). Metakaolin addition increases durability of concrete structures by permeability decrease compared to ordinary concrete, their resistance against de-icing agents, freezing and thawing cycles as well. The structural concrete are not the only possible way of metakaolin application, but we can find its use in the field of refractory cement concretes. Morsy and Shebl (29) have replaced silica fume by metakaolin in refractory concrete and established that compressive strength after heating at 800°C and 1200°C was higher by 5% and 10% respectively, compared to silica fume. It has been shown by Vejmelkova et al. (30) that appropriate addition of metakaolin improves final resistance against sudden thermal shocks.

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD PRÓBEK BETONOWYCH

COMPOSITION OF CONCRETE SAMPLES

Basalt fibres, % by volume					Basalt aggregate, kg·m ⁻³		Binder, kg·m ⁻³		Water, Admixture, kg·m ⁻³	
0.0%	0.25%	0.5%	1.0%	2.0%	0/4 mm	2/5 mm	Cement Secar 71	Metakaolin Mefisto L05	Water	Plasticizer Sika 1035
0	7.25	14.5	29.0	58.0	880	220	900	0	224	22.75
R-0	I-0	II-0	III-0	IV-0	880	220	855	45	224	22.75
R-5	I-5	II-5	III-5	IV-5	880	220	810	90	224	22.75
R-10	I-10	II-10	III-10	IV-10	880	220	765	135	224	22.75
R-15	I-15	II-15	III-15	IV-15	880	220	720	180	224	22.75
R-20	I-20	II-20	III-20	IV-20	880	220	675	225	224	22.75
R-25	I-25	II-25	III-25	IV-25	880	220				



Rys. 1. Krzywe wygrzewania próbek

Fig. 1. Heating curves of samples

dla próbek odniesienia jedynie wysuszonych przez 24 h w temperaturze 105°C.

Skład betonów ogniotrwałych zaprezentowano w tablicy 2. Prążenie próbek wykonano w automatycznym elektrycznym piecu przy szybkości wzrostu temperatury 10^o/min. Po osiągnięciu wymaganych poziomów temperatury – 600°C lub 1000°C, utrzymywano stałą temperaturę przez trzy godziny, a następnie próbki pozostawiono do ostygnięcia w piecu. Krzywe wygrzewania próbek zaprezentowano na rysunku 1.

3.2. Metody badawcze

Wszystkie właściwości mechaniczne były badane na beleczkach betonowych o wymiarach 40 x 40 x 160 mm³ zgodnie z normą CSN EN 196-1. Metody badania cement – Część 1. Wytrzymałość na

The chemical composition and Blaine's specific surface area of calcium aluminate cement Secar®71 and metakaolin Mefisto L 05 are shown in Table 1. Metakaolin was delivered by Ceske Lupkove Zavody – Fire Clays Supplying and Processing Plants.

3. Experimental

3.1. High-temperature treatment

The action of high temperature and its influence on mechanical properties: compressive, flexural strength and fracture energy were the main goal of provided experimental program. Apart to the mechanical properties, the change of bulk density, which is related to microstructural transformation and phase changes of cement matrix during heating, were examined. All these parameters were determined on samples dried at 105°C for 24 hours and then heated to 600°C and 1000°C. For comparison the reference specimens, dried at 105°C for 24 hours were used.

Composition of refractory concretes is shown in Table 2. Heat treatment was performed in the automatic electric furnace with the 10°C/min heating rate. After reaching of required level of temperature i.e. 600°C or 1000°C and heating for three hours at these temperatures, the samples were cooled with the kiln, as it is shown in Fig. 1.

3.2. Methods

All tests of mechanical properties were carried out according to the standard CSN EN 196-1 Methods of testing cement – Part 1 on specimens 40 x 40 x 160 mm³. Tensile splitting strength f_{tm} as a three points test with supports distance of 100 mm according to (31) was measured. For this tests universal loading machine MTS 100 allowing to control experiment by the deformation speed which was set up to 0.2 mm/min, was used. The compressive strength (f_{cm}) was measured on two bar parts, remained after flexural test.

From the records of flexural test the fracture energy G_f [J·m⁻²] were calculated, which gives the possibility of fibres reinforcement effect on concrete mechanical properties evaluation (32) [Fig.2].

zginanie f_{tm} określono metodą trójpunktową przy rozstawie 100 mm, zgodnie z wymaganiami RILEM (32). W badaniach tych wykorzystano maszynę uniwersalną MTS 100. Podczas pomiarów wskaźnik deformacji wyniósł 0,2 mm/min. W badaniach wytrzymałości na ściskanie (f_{cm}) wykorzystano dwie części próbek pozostałych po badaniach wytrzymałości na zginanie.

Na podstawie wyników wytrzymałości na zginanie obliczono energię pęknięcia G_f [$J \cdot m^{-2}$], co umożliwiło określenie wpływu włókien bazaltowych na wzmocnienie właściwości mechanicznych betonu (31). Do określenia energii pęknięcia wykorzystano wzór rekomendowany w RILEM (32):

$$G_f = \frac{1}{a(b-n)} \int_0^{\delta_{max}} F(\delta) d\delta \quad [1]$$

gdzie: G_f – oznacza energię pęknięcia, w $J \cdot m^{-2}$, F – obciążenie przy zniszczeniu w N, δ – odkształcenie w mm, a oznacza szerokość beleczki w m, b – wysokość beleczki w m, n – głębokość nacięcia w m.

4. Wyniki badań i dyskusja

W Tabeli 3 zaprezentowano wyniki badań wytrzymałości na ściskanie (f_{cm}), wytrzymałości na zginanie (f_{tm}) oraz gęstości objętościowej, natomiast wartości energii pęknięcia przedstawia Tablica 4. Wytrzymałość na zginanie podano jako średni wynik z trzech pomiarów, natomiast wytrzymałość na ściskanie f_{cm} jako średnią sześciu pomiarów. Obok wartości wytrzymałości podano jej stosunek procentowy w odniesieniu do wyników próbki referencyjnej wysuszonej w temperaturze 105°C.

Badanie gęstości pokazało jej stopniowy spadek spowodowany rozpadem produktów hydratacji w zaczynie cementowym wraz ze wzrostem temperatury. Dodanie metakaolinitu nie wpłynęło w wyraźny sposób na gęstość objętościową. Jednakże dobre wyniki stwierdzono przy zastąpieniu 20% cementu glinowego. Metakaolinit miał natomiast znaczny wpływ na wytrzymałość, której najlepsze wyniki stwierdzono przy dużej zawartości tego dodatku, w większości wypadków od 10% do 20%.

Zawartość włókien bazaltowych wpłynęła korzystnie na właściwości mechaniczne, jednak wpływ ten na wytrzymałość na zginanie był proporcjonalny do zawartości włókien jedynie w przypadku próbek betonowych nie zawierających metakaolinitu, ogrzanych do 600°C i 1000°C. W odpowiednich próbkach zawierających metakaolinit efekt dodatku włókien stał się nieregularny. Wzrost wytrzymałości na ściskanie zmieniał się regularnie wraz ze zmianą zawartości włókien jedynie w przypadku ich największej zawartości równej 2,0%, dla której był najwyższy [próbki w temperaturze 600°C]. W przypadku próbek ogrzanych do temperatury 1000°C dodatek włókien również spowodował wzrost wytrzymałości na zginanie, jednak wpływ ten nie był proporcjonalny i wskazywał na najkorzystniejszą wartość jedynie dwóch dodatków, mianowicie 0,25% i 0,5%. Wszystkie wyniki były jednak znacznie większe niż w przypadku próbek nie zawierających włókien. Tak więc,

For the calculation of fracture energy the formula given in RILEM recommendation was used (33):

$$G_f = \frac{1}{a(b-n)} \int_0^{\delta_{max}} F(\delta) d\delta \quad [1]$$

where: G_f is fracture energy, $J \cdot m^{-2}$, F – force at failure, N, δ – deflection, mm, a – width of the bar, m, b – height of the bar, m, n – depth of notch in m.

4. Results and discussion

Results of measurements of compressive strength (f_{cm}), flexural strength (f_{tm}) and bulk density of all concretes, with different amount of basalt fibers and metakaolin replacing calcium aluminate cement [Table 2], are presented in Table 3. The results presented in Table 3 are the means from three samples, except of compressive strength f_{cm} which is average of six tests. Besides measured results, the relative values in % of the reference samples dried at 105°C, are shown.

The gradual decrease of bulk density, due to the effect of high temperature treatment was found. Increase of temperature from 600°C to 1000°C leads to further decrease of bulk density. Metakaolin addition replacing cement did not show evident influence on bulk density. However, good results for samples with 20% of cement replacement was found. On the contrary metakaolin had significant influence on the strength and the best results were found for samples with 20 – 25 % replacement of calcium aluminate cement.

The addition of basalt fibres has very advantageous effect on physical properties of concrete. Especially the flexural strength was increased, but this influence is correlated with their content only without metakaolin addition. With simultaneous metakaolin addition the effect of fibres became irregular and the increase of flexural strength is changing in relation to fibres dosage only in the case of the highest fibres content equal to 2% and is also the highest for samples heated at 600°C. In the case of samples heated at 1000°C the fibres addition was also increasing flexural strength, but their effect is very irregular, and seems to be the best only for two low fibres content, namely 0.25% and 0.5%. However, all results are much higher than without fibres. It seems to be necessary to establish experimentally the fibres addition, for known conditions of concrete application.

The results of compressive strength test show no correlation with the quantity of MK addition, however, they are higher than without this additive for both heat treatment, at 600°C and 1000°C. The highest strength was found for 5% of cement replacement, but also for 20% and 25% addition, which gave similar results. Generally also positive effect of fibres addition was found, but no strong correlation with strength was shown. The highest strength had the samples with 2% of fibres heated at 600°C with simultaneous MK cement replacement of 20% and 25%. In the case of samples heated at 1000°C the highest compressive strength was found for low fibres addition of 0.25% and 0.5%, but with metakaolin

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI POMIARÓW PARAMETRÓW MECHANICZNYCH PRÓBEK BETONOWYCH

RESULTS OF CONCRETE SAMPLES MECHANICAL PARAMETERS MEASUREMENTS

	105°C			600°C						1000°C					
	ρ	f_{tm}	f_{cm}	ρ		f_{tm}		f_{cm}		ρ		f_{tm}		f_{cm}	
	kg·m ⁻³	MPa	MPa	kg·m ⁻³ %		MPa %		MPa %		kg·m ⁻³ %		MPa %		MPa %	
R-0	2330	5.2	47.7	2260	97.0	2.1	40.4	31.1	65.2	2185	93.8	1.5	28.8	18.8	39.4
R-5	2300	3.9	39.6	2280	99.1	0.6	15.4	39.4	99.5	2165	94.1	0.9	23.1	16.8	42.4
R-10	2270	4.8	41.5	2180	96.0	2.2	45.8	29.5	71.1	2160	95.2	1.9	39.6	24.4	58.8
R-15	2300	5.3	54.2	2200	95.7	2	37.7	33.5	61.8	2150	93.5	2.2	41.5	23.3	43.0
R-20	2370	6.5	85.1	2260	95.4	3.2	49.2	49.2	57.8	2220	93.7	2.8	43.1	29.2	34.3
R-25	2280	6.9	73.9	2160	94.7	4.5	65.2	41.2	55.8	2080	91.2	2.5	36.2	30.0	40.6
I-0	2280	13.2	113.5	2175	95.4	5.7	43.2	68.3	60.2	2130	93.4	3.4	25.8	27.1	23.9
I-5	2370	12.3	91.4	2260	95.4	6.1	49.6	56.1	61.4	2220	93.7	3.4	27.6	37.8	41.4
I-10	2370	12.1	105.8	2230	94.1	6.1	50.4	72.5	68.5	2180	92.0	4.2	34.7	42.7	40.4
I-15	2320	12.7	98.2	2190	94.4	6.6	52.0	67.3	68.5	2150	92.7	3.5	27.6	35.8	36.5
I-20	2290	11.5	103.6	2120	92.6	5.1	44.3	72.7	70.2	2110	92.1	3.6	31.3	39.1	37.7
I-25	2270	13.2	96.0	2120	93.4	5.7	43.2	55.6	57.9	2050	90.3	3.1	23.5	31.2	32.5
II-0	2440	11.9	100.5	2320	95.1	5.9	49.6	64.1	63.8	2270	93.0	3.7	31.1	36.2	36.0
II-5	2420	13.5	88.7	2240	92.6	5.4	40.0	62.4	70.3	2230	92.1	3.6	26.7	36.5	41.1
II-10	2410	12.8	95.0	2210	91.7	5.7	44.5	63.5	66.8	2200	91.3	3.5	27.3	37.1	39.1
II-15	2410	11.6	101.4	2200	91.3	5.9	50.9	64	63.1	2160	89.6	3.6	31.0	34.2	33.7
II-20	2380	12.4	110.3	2185	91.8	6.8	54.8	68.9	62.5	2155	90.5	4.2	33.9	38.9	35.3
II-25	2340	11.9	115.8	2180	93.2	7.1	59.7	77.4	66.8	2150	91.9	4.7	39.5	36.6	31.6
III-0	2250	13.4	93.9	2180	96.9	6.2	46.3	52.7	56.1	2120	96.4	3.7	27.6	26.4	28.1
III-5	2300	13.3	83.9	2150	93.5	5.7	42.9	48.8	58.2	2170	92.2	2.9	21.8	27.7	33.0
III-10	2240	10.3	73.5	2130	95.1	5.4	52.4	41.4	56.3	2120	94.2	3.1	30.1	26.5	36.1
III-15	2230	11.6	78.5	2130	95.5	6	51.7	51.4	65.5	2110	93.7	4.1	35.3	28.6	36.4
III-20	2200	10.4	77.3	2060	93.6	5.3	51.0	44.7	57.8	2090	93.2	3.2	30.8	27.6	35.7
III-25	2115	13	91.5	2050	92.6	8.4	64.6	59.6	65.1	2050	91.2	4.3	33.1	36.4	39.8
IV-0	2400	12.3	94.1	2225	92.7	6.6	53.7	58.6	62.3	2210	92.1	3.8	30.9	29.8	31.7
IV-5	2385	15.2	99.9	2250	94.3	6.7	44.1	56.9	57.0	2210	92.7	3.7	24.3	29.7	29.7
IV-10	2375	14.2	106.0	2220	93.5	7.7	54.2	64.2	60.6	2190	92.2	3.7	26.1	29.1	27.5
IV-15	2370	13.6	107.6	2200	92.8	7.9	58.1	70.2	65.2	2160	91.1	3.8	27.9	30.5	28.3
IV-20	2310	14.9	104.9	2160	93.5	8.3	55.7	83	79.1	2130	92.2	3.5	23.5	28.2	26.9
IV-25	2280	15	106.6	2120	93.0	10.8	72.0	89.4	83.9	2100	92.1	3.2	21.3	30.7	28.8

jeśli wytrzymałość na zginanie jest ważna, zawartość włókien powinna być ustalona doświadczalnie dla określonych warunków zastosowania betonu.

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie nie wykazały jej korelacji z zawartością metakaolinitu. Wartości są jednak większe w porównaniu do wyników próbek bez tego dodatku, zarówno po prażeniu w 600°C jak i w 1000°C. Największą wytrzymałość odnotowano dla próbek w przypadku 5% zastąpienia cementu oraz dla ilości 20% i 25% [podobne wyniki] prażonych w 600°C i 1000°C. Ogólnie stwierdzono pozytywny wpływ włókien bazaltowych, jednak nie udało się określić odpowiedniej korelacji. Największą wytrzymałość odnotowano dla próbek zawierających 2% włókien prażonych w temperaturze 600°C i o zawartości 20%

addition in the total applied range. All results of experiments are given in Table 3.

The results of fracture energy [J·m⁻²] determination, before and after heat treatment, are shown in Table 4. These tests were included predominantly due to fibres application, but the obtained changes in mechanical behaviour after heat treatment are also shown. The change of original brittle properties of concretes – dried at 105°C, is noticeable after heating at 600°C and 1000°C [Fig. 2]. However, the influence of basalt fibres on cracking is evident, as it should be expected.

The addition of basalt fibres alone gives high increase of fracture energy, rising with the quantity added, but only for low content

i 25% metakaolinitu. Stosunkowo duża wytrzymałość stwierdzona została dla próbek z dodatkiem 0,25% włókien i z 10% oraz 20% zawartością metakaolinitu w temperaturze 600°C. W przypadku próbek ogrzanych do temperatury 1000°C największa wytrzymałość została stwierdzona dla próbek o niewielkiej zawartości włókien wynoszącej 0,25% i 0,5%, niezależnie od ilości dodanego metakaolinitu.

W tabelicy 4 zaprezentowano wyniki pomiarów energii pęknięcia [$J \cdot m^{-2}$]. Celem tych badań było określenie wpływu włókien na właściwości mechaniczne próbek betonowych, w warunkach wysokich temperatur. Charakterystyka spękań pierwotnie kruchego kompozytu [suszonego w 105°C] zmieniła się zauważalnie dla próbek prażonych w 600°C i 1000°C, równocześnie wpływ włókien na spękania zaznaczył się wyraźnie, co obrazują krzywe przedstawione na rysunku 2.

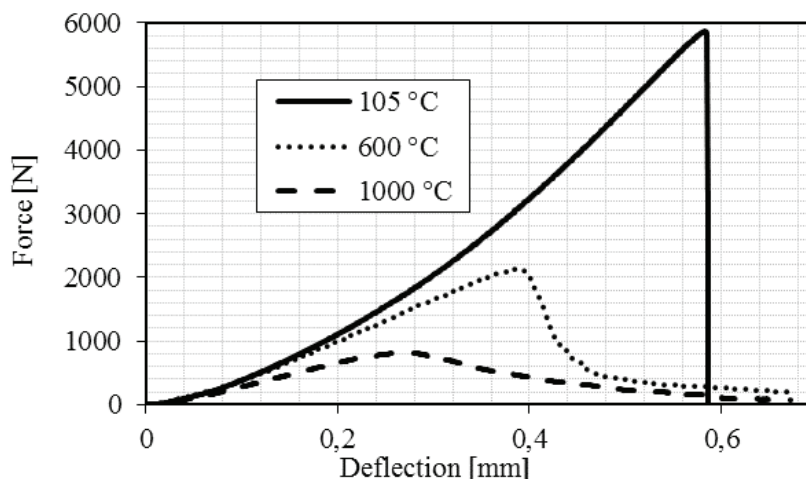
Dodanie samych włókien powoduje znaczne zwiększenie energii pęknięcia, rosnącej przy zwiększeniu zawartości dodatku, lecz jedynie dla 0,25% i 0,5%. Dla zawartości 1,0% i 2,0% włókien wpływ ten zmniejsza się znacznie ze wzrostem ich ilości. Sytuacja wyglądała inaczej w przypadku równoczesnego zastosowania metakaolinitu. W przypadku próbek suszonych w temperaturze 105°C najwyższa energia pęknięcia została stwierdzona dla próbek z dodatkiem 0,5% włókien bazaltowych. Była ona jednak wyraźnie mniejsza dla większych zawartości tego dodatku, jakkolwiek, wyraźnie większa w stosunku do próbek kontrolnych.

Podobne zależności stwierdzono w przypadku próbek prażonych w temperaturze 600°C. Dla próbek prażonych w 1000°C największą energią pęknięcia stwierdzono dla zawartości 0,5% i 1,0% włókien, jednak przy dodatku 2,0% włókien energia pęknięcia jest niższa w porównaniu do dodatku samego metakaolinitu w ilości 20% i 25%. Najkorzystniejsza zawartość włókien leży w przedziale od 0,5% do 1,0%, jednak ilość tę należy określić doświadczalnie dla znanych warunków stosowania betonu ogniotrwałego.

Wyniki oznaczenia energii pęknięcia wykazują wzrost odporności na działanie wysokich temperatur, co jest zgodne z wynikami poprzednich prac (24).

5. Wnioski

Wyniki badań potwierdziły, że odpowiednia kombinacja cementu glinowego z dodatkiem metakaolinitu i naturalnego kruszywa bazaltowego zapewnia zadowalającą ogniotrwałość betonu. Zastąpienie cementu metakaolinitem powoduje wzrost wytrzymałości próbek prażonych w temperaturze 600°C i 1000°C, jednak jej przyrost jest stosunkowo mały w zakresie 5% i 10%.



Rys. 2. Krzywe obciążenie-odkształcenie próbek wygrzewanych w różnych temperaturach
Fig. 2. Load – deflection curves of samples heated at different temperature

Tabela 4 / Table 4

ENERGIA PĘKANIA PRÓBEK BETONOWYCH FRACTURE ENERGY OF CONCRETE SAMPLES

Concrete	Fibres, % by volume	Metakaolin, %	Fracture energy, $J \cdot m^{-2}$		
			105°C	600°C	1000°C
R-0	0	0	50.1	47.6	39.6
R-5		5	67.8	48.9	42.7
R-10		10	50.1	40.1	44.6
R-15		15	95.4	82.1	43.4
R-20		20	118.7	70.3	72.6
R-25		25	103.5	95.1	85.6
I-0	0.25	0	110.3	60.4	22.9
I-5		5	103.1	76.9	60.2
I-10		10	102.5	116.7	60.7
I-15		15	96.8	113.3	47.9
I-20		20	91.8	97.4	67.3
I-25		25	131.1	121.5	52.3
II-0	0.50	0	275.5	128.3	82.5
II-5		5	375	214.9	86.6
II-10		10	345	185.9	72.8
II-15		15	262.2	165	69
II-20		20	260.7	157.1	89.4
II-25		25	244.1	147.3	95.7
III-0	1.0	0	207	71.4	63.9
III-5		5	215	78.6	59.6
III-10		10	166.1	82.9	81.1
III-15		15	156.3	125.9	106.2
III-20		20	135	139	85
III-25		25	145.2	144.6	97.2
IV-0	2.0	0	127.2	94.3	57
IV-5		5	184	95.2	68.1
IV-10		10	195	119.3	79.7
IV-15		15	187	107	61
IV-20		20	213.9	102.6	65.9
IV-25		25	221.2	87	71

Jednakże, przy równoczesnym zastosowaniu włókien bazaltowych i metakaolinitu wskaźnik ten jest większy od 10% do nawet 20%. Korzystna zawartość włókien jest mała, na poziomie od 0,25% do 0,5 % udziału objętościowego. Badanie energii pęknięcia wykazało znaczny wpływ dodatku włókien na propagację spękań dla próbek wygrzewanych w temperaturach 600°C i 1000°C.

Podziękowanie

Prace badawcze zostały wykonane dzięki finansowemu wsparciu Czeskiej Fundacji Naukowej w projekcie Nr. P104/12/0791 – „Wzmocnione włóknami kompozyty cementowe dla zastosowań w materiałach ognioodpornych”. Autorzy pragną złożyć podziękowanie pracownikom Centrum Badawczego Wydziału Inżynierii Łądowej CTU w Pradze.

Literatura / References

1. A. Vimrová, M. Keppert, O. Michalko, R. Černý, Calcined gypsum-lime-metakaolin binders, Design of optimal composition, **52**, 91-96 (2014).
2. J. Zatloukal, P. Bezdička, Analysis of Powder Samples Extracted from Concrete Structures of Nuclear Plant, *Advanced Materials Research*, **1054**, 1-5 (2014).
3. A. Behnood, H. Ziari, Effects of silica fume addition and water to cement ratio on the properties of high-strength concrete after exposure to high temperatures., *Cem. Concr. Comp.*, **30**, 109-112 (2008).
4. R. Černý, J. Poděbradská, M. Tóťová, J. Toman, J. Drchalová, P. Rovnaníková, P. Bayer, Hygrothermal Properties of Glass Fiber Reinforced Cements Subjected to Elevated Temperature, *Mat. Struct.*, **37**, 597-607 (2004).
5. Z. J. Li, X. M. Zhou, B. Shen, Fiber-cement extrudates with perlite subjected to high temperatures. *J Mat. Civil Eng.*, **16**, pp. 221-229 (2004).
6. L. Bodnářová, J. Válek, L. Sitek, J. Foldyna, Effect of high temperatures on cement composite materials in concrete structures, *Acta Geodynamica et Geomaterialia*, **10**, 2, 173-180 (2013).
7. M. Keppert, E. Vejmelková, S. Švarcová, P. Bezdička, R. Černý, Microstructural changes and residual properties of fiber reinforced cement composites exposed to elevated temperatures, *Cement Wapno Beton*, **79**, 2, 77-89 (2012).
8. A. Sičáková, et al., New generation cement concretes – Ideas, Design, Technology and Application, p. 156, 2008.
9. E. Vejmelková, R. Černý, Thermal properties of PVA-Fiber reinforced cement composites at high temperatures, *Applied mechanics and materials*, **377**, 45-49 (2013).
10. D. J. Kim, A. E. Naaman, S. El-Tawil, Comparative flexural behaviour of four fibre reinforced cementitious composites, *Cem. Concr. Comp.*, **30**, 10, 917-928 (2008).
11. V. Slivka, M. Vavro, The significance of textural and structural properties of north-moravian basalts for the manufacture of mineral fibres, *Ceramics*, **40**, 4, 149-159 (1996).
12. T. Jung, R. V. Subramanian, Strengthening of basalt fiber by alumina addition, *Scripta Metallurgica et Materialia*, **28**, 4, 527-532 (1993).
13. B. V. Perevozchikova, A. Pisciotta, B. M. Osovetsky, E. A. Menschikov, K. P. Kazymov, Quality Evaluation of the Kuluevskaya Basalt Outcrop for the Production of Mineral Fiber, Southern Urals, Russia, *Energy procedia*, **59**, 309-314 (2014).

0.25% and 0.5% by volume. At 1% and 2% the fibres effect is decreasing significantly with the content increasing. In the case of simultaneous MK addition the situation is changing. In the case of samples dried at 105°C the highest fracture energy was found for 0.50% addition of fibres, but for higher content is significantly lower, however, always much higher than without fibres.

Very similar results, in the case of samples heated at 600°C are noted. For samples thermal treated at 1000°C the highest fracture energy was found for samples with 0.5% and 1% by volume of fibres, but with addition of 2% of fibres the fracture energy is lower than with metakaolin alone at the dosage of 20% and 25%. The most favourable fibres content is in the range from 0.55 to 1%, however, it will be preferable to establish this level experimentally as it was aforementioned.

5. Conclusion

Refractory fibres-reinforced concretes of calcium aluminate cement with various contents of fibers and metakaolin additions were heat treated at 600°C and 1000°C, for three hours. The physical properties together with fracture energy determinations have shown that the appropriate combination of calcium aluminate cement with metakaolin additive and natural crushed basalt aggregates ensure good properties of refractory concrete. Replacement of cement by metakaolin higher strength of samples heated at 600°C and 1000°C is assuring, but its addition is relatively low in the range of 5% and 10%. However, with simultaneous basalt fibres addition MK content must be higher, in the range of 10% and even to 20%, to assure higher properties. The best fibres content is low, in the range of 0.25% to 0.5% by volume. The fracture energy determination the significant fibres influence on cracking progress of samples heated at 600°C and 1000°C is showing.

Acknowledgement

This research work was financially supported by Czech Science Foundation over project No.: P104/12/0791 – Fiber-Reinforced Cement Composite for High-Temperature Applications, which is gratefully acknowledge. The authors appreciate the assistance given by employees of Experimental Centre of Faculty of Civil Engineering CTU in Prague.

14. S. I. Gutnikov, M. S. Manylov, Y. V. Lipatov, B. I. Lazoryak, K. V. Pokholok, Effect of the reduction treatment on the basalt continuous fiber crystallization properties, *J. Non-Crystalline Solids*, **368**, 45-50 (2013).
15. Ch. 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).
16. G. Landucci, F. Rossi, C. Nicoletta, S. Zanelli, Design and testing of innovative materials for passive fire protection, *Fire Safety Journal*, **44**, 1103-1109 (2009).
17. V. Dhand, G. Mittal, K. Y. Rhee, D. Hui, A short review on basalt fiber reinforced polymer composites, *Composites Part B: Engineering*, In Press, Accepted Manuscript, 2014.
18. N. S. M. Offermans, R. Vermeulen, A. Burdorf, R. A. Goldbohm, A. P. Keszei, S. Peters, T. Kauppinen, H. Kromhout, P. A. Van Den Brandt, Occupational Asbestos Exposure and Risk of Esophageal, Gastric and Colorectal Cancer in the Prospective, Netherlands Cohort Study, *International Journal of Cancer*, **135**, 8, 1970-1977 (2014).
19. V. A. Rybin, A. V. Utkin, N. Y. Baklanova, Alkali resistance, microstructural and mechanical performance of zirconia-coated basalt fibers, *Cem. Concr. Res.*, **53**, 1-8 (2013).
20. S. Baştürk, H. Uyanık, Z. Kazancı, An analytical model for predicting the deflection of laminated basalt composite plates under dynamic loads, *Composite Structures*, **116**, 273-285 (2014).
21. J. Krassowska, A. Lapko, The influence of basalt fibers on the shear and flexural capacity of reinforced concrete continuous beams, in: First International Conference for Ph.D. Students in Civil Engineering, Cluj-Napoca, Romania 2012.
22. P. K. Mehta, P. J. Monteiro, *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 2006.
23. G. A. Khoury, Effect of fire on concrete and concrete structures, Imperial College, London UK.
24. O. Holčápek, P. Reiterman, F. Vogel, E. Vejmelková, P. Konvalinka, Mechanical Properties of Aluminous Paste at High Temperature, *Research and Applications in Structure Engineering, Mechanics and Computation*, pp. 635-636, Cape Town 2013.
25. B. B. Sabir, S. Wild, J. Bai, Metakaolin and Calcined Clays as Pozzolans for Concrete: a review, *Cem. Concr. Comps.*, **30**, 441-454 (2001).
26. P. Dinakar, K. Pradosh, G. Sriram, Effect of Metakaolin Content on the Properties of High Strength Concrete, *International Journal of Concrete Structures and Materials*, **7**, 215-223, (2013).
27. R. Stonis, I. Pundiene, V. Antonoviè, M. Kligis, E. Spudulis, Study of the Effect of Replacing Microsilica in Heat-resistant Concrete with Additive Based on Metakaolin, *Refractories and Industrial Ceramics*, **54**, 3, 43 – 48 (2013).
28. M. S. Morsy, S. S. Shebl, Effect of Silica Fume and Metakaolin Pozzolana on the Performance of Blended Cement Pastes Against Fire 14, *Ceramics*, **51**, 1, 40 – 44 (2007).
29. E. Vejmelková, D. Koňáková, M. Čáchová, M. Keppert, R. Černý, Effect of hydrophobization on the properties of lime-metakaolin plasters, *Construction and Building Materials*, **37**, 556-561 (2012).
30. Oh, B.-H. Jang, S.-Y. Byun, Hyung-Kyun, Prediction of Fracture Energy of Concrete, *KCI Concrete Journal*, **11** (1999).
31. N. Kabay, Abrasion resistance and fracture energy of concretes with basalt fiber, *Constr. Build. Mat.*, **50**, 95-101 (2014).
32. RILEM, *Materials and Structures*, **106**, 18, 285-290 (1985).
33. Neville A.M. *Properties of Concrete*, 5th edition, Pearson, Harlow, England.