MIĘDZYNARODOWE CZASOPISMO NAUKOWE POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM CHEMII I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH I BETONU

> ROK XI/LXXIII LIPIEC – SIERPIEŃ 2006 r. Nr 4



Organ Stowarzyszenia Producentów Cementu

Eva Mňahončáková¹, Pavel Tesárek², Pavel Padevět², Robert Černý²

¹ Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Department of Physics

² Czech Technical University, Faculty of Civil Engineering, Department of Mechanics

Własności kompozytów cementowych wzmacnianych włóknem szklanym po poddaniu ich obciążeniu termicznemu

Properties of glass fiber reinforced cement composites after thermal load

1. Wprowadzenie

Kompozyty cementowe wzmacniane włóknem szklanym (GFC) znalazły swe miejsce jako uniwersalne i ekonomicznie racjonalne materiały do stosowania w budownictwie z początkiem lat siedemdziesiątych ubiegłego wieku (1). Obecnie są one często stosowane do budowy ścian, wykorzystywane w deskowaniach, układach rurociągów, używane na spoiwa i tynki zewnętrzne itp. Mogą one również zastępować wyroby azbestocementowe jako materiały do ochrony przeciwpożarowej. Bardziej szczegółowy przegląd zastosowań GFC można znaleźć na przykład w pracach (1–3). Użycie GFC w różnych dziedzinach techniki wymaga stosowania specyficznych zasad projektowania. Jednak we wszystkich zastosowaniach wspólny jest jeden warunek. Projektant powinien posiadać dokładną znajomość własności mechanicznych, cieplnych i wilgotnościowych określonych GFC w warunkach w których będą one pracowały w danej konstrukcji. Inaczej bowiem nie można właściwie ocenić przydatności GFC pod względem mechanicznym i cieplno-wilgotnościowym w konkretnym zastosowaniu. Niestety wystarczająca znajomość pełnego zestawu własności mechanicznych, wilgotnościowych i cieplnych GFC w normalnych warunkach jest wciąż bardzo rzadka.

Zasadniczy przegląd mechanicznych własności GFC z cementem portlandzkim, mianowicie wytrzymałości na zginanie i rozciąganie, odporności na uderzenia i modułu sprężystości można znaleźć w artykule (1), w którym zebrane są prace do roku 1990. Podane są w nim także podstawowe dane dotyczące własności cieplnych i wilgotnościowych, takich jak przewodność cieplna, współczynniki rozszerzalności cieplnej oraz przepuszczalność powietrza i pary wodnej.

1. Introduction

Glass fiber reinforced cement composites (GFC) have found their place as versatile and commercially viable materials for use in construction industry in the beginning of 1970s (1). Currently, they are frequently applied in wall systems, utilized in form work, pipework, used for surface bonding and rendering, etc. They can also replace asbestos cement products as fire protection materials. More detailed survey of GFC applications can be found e.g. in (1-3). The use of GFC in different technical areas requires specific design principles to be employed. However, one condition is common for all applications. A designer should be provided by an exact knowledge of mechanical, thermal and hygric properties of the particular GFC in the conditions which they are supposed to be exposed to in a structure. Otherwise, the assessment of mechanical and hygrothermal performance of GFC in a particular application cannot be done in a serious way. Unfortunately, even knowledge of a complete set of mechanical, hygric and thermal properties of GFC under normal conditions is still very rare.

A basic survey of mechanical properties of various Portland cement GFC, namely bending, tensile and impact strength and Young's modulus can be found in (1) where the work until 1990 is compiled. Basic values of thermal and hygric properties, such as thermal conductivity, thermal expansion coefficients, air and water vapor permeability are also included.

Within the last ten years, the number of references describing measurements of GFC properties decreased significantly compared to 1970s and 1980s, and the few remaining were concentrated on mechanical properties. For instance, Zhang et al. (4) measured

W ostatnich dziesięciu latach liczba pozycji bibliograficznych opisujących pomiary własności GFC znacznie zmalała w porównaniu z latami osiemdziesiątymi i dziewięćdziesiątymi, a te, które się ukazały, koncentrowały się na własnościach mechanicznych. Na przykład Zhang i współpracownicy (4) mierzyli wytrzymałość na zginanie GFC o dużej zawartości popiołu lotnego, Huang i współpracownicy (5) analizowali mechaniczne własności miedzyfazowej strefy pokrywanych węglem GFC, Maruhuante i współpracownicy (6) wyznaczali wytrzymałość na zginanie i wytrzymałość na rozciąganie GFC po badaniach trwałości w gorącej wodzie, Park i współpracownicy (7) mierzyli wytrzymałość na ściskanie, współczynnik sprężystości objętościowej, wytrzymałość na rozciąganie, wytrzymałość na zginanie lekkich i tanich GFC. Mu i współpracownicy (8) wyznaczali wytrzymałość na rozciąganie i odporność na uderzenia GFC o krótkich włóknach i dużej zawartości żużla, Mu i współpracownicy (9) analizowali możliwości wzmocnienia wiązania powierzchni między siatką z włókien i osnową cementową z GFC i wykorzystywali odporność na kruche pękanie do badania zachowania się GFC przy zginaniu.

Jest w pełni zrozumiałe, że mechaniczne własności GFC w powszechnie panujących warunkach otoczenia są w centrum zainteresowania wielu badaczy, zajmujących się tymi materiałami, zwłaszcza jeżeli weźmie się pod uwage w jakim celu GFC zostały opracowane, a mianowicie by zwiększyć wytrzymałość na rozciąganie i na zginanie kompozytów zawierających cement. Jednak jest szereg zastosowań, w których wyznaczenie własności mechanicznych nie jest wystarczające. Zdarzają się również sytuacje, w których badanie w normalnych warunkach nie daje wystarczających informacji dotyczących zachowania się GFC w jakiejś konstrukcji. Na przykład GFC mogą być stosowane jako izolacja cieplna. W tym przypadku z pewnością bardzo ważne są własności cieplne. GFC mogą być także stosowane jako ochrona przeciwpożarowa. W tym przypadku nie wystarcza znajomość ich własności w zwykłych warunkach, ale potrzebne są także informacje o ich zachowaniu się w wysokich temperaturach. W przypadku GFC wykorzystywanych we wszystkich rodzajach ścian oceniane powinno być ich zachowanie się pod względem cieplno-wilgotnościowym, tak by znane były zarówno ich własności cieplne, jak i wilgotnościowe.

W przedstawianej pracy wyznaczano zależności własności cieplnych i wilgotnościowych wzmacnianego włóknem szklanym kompozytu cementowego od obciążenia termicznego do 1000°C i porównano otrzymane wyniki z pomiarami kontrolnymi w warunkach normalnych.

2. Materiały i próbki

Pomiary były przeprowadzane z użyciem kompozytu cementowego wzmacnianego włóknem szklanym, wytworzonego w laboratorium VUSTAH w Brnie. Skład materiału był następujący (z uwzględnieniem jedynie substancji suchych): cement portlandzki CEM I 54%, piasek 0–1 mm 40%, mikrokrzemionka 3%, odporne na alkalia włókno szklane o długości 12 mm 3%. Do mieszaniny dodawana była woda w ilości odpowiadającej stosunkowi w/c 0,33. flexural strength of GFC with high content of fly ash, Huang et al. (5) analyzed the interfacial mechanical properties of carbon-coated GFC, Marikunte et al. (6) determined the flexural and tensile strength of GFC after hot-water durability tests, Park et al. (7) measured compressive strength, compressive modulus of elasticity, tensile strength, flexural strength of low-density/low cost GFC, Mu et al. (8) determined tensile strength and impact resistance of short fiber GFC with high slag content, Mu et al. (9) analyzed the possibilities of improving the interface bond between fiber mesh and cementitious matrix of GFC and used fracture toughness to evaluate the flexural behavior of GFC.

It seems to be quite logical that mechanical properties of GFC under common environmental conditions are in the center of interest of most researchers working on those materials, particularly taking into account why GFC were developed, i.e. to improve the tensile and flexural strength of cement based composites. However, there are numerous applications where determination of mechanical properties is not sufficient. There are also situations when testing in normal conditions does not provide enough information on the behavior of GFC in a structure. For instance, lightweight GFC can be used as thermal insulation materials. Here certainly thermal properties are very important. GFC can also be used as fire protection materials. In this case, it is useful to know not only the properties in usual conditions but also the material's response to high temperatures. For GFC used in any wall systems hygrothermal performance should be assessed so that both hygric and thermal properties are to be known.

In this paper, basic mechanical, hygric and thermal properties of a glass-fiber reinforced cement composite are determined as functions of thermal load up to 1000°C and the results are compared with the reference measurements under normal conditions.

2. Materials and samples

The measurements were done on a glass fiber reinforced cement composite produced in the laboratories of VUSTAH Brno. The composition of the material was as follows (calculated among the dry substances only): Portland cement CEM I 52.5 54%, sand 0-1 mm 40%, microsilica 3%, alkali-proof glass fiber 12 mm long 3%. Water in the amount corresponding to the w/c ratio of 0.33 was added to the mixture.

The samples were produced using a successive homogenization procedure. First, sand and microsilica were homogenized in a mixing device, then cement was added and the dry mixture was homogenized again. The dry well homogenized mixture was thoroughly mixed with water. Finally, the glass fibers were added and the mixture shortly mixed again. The prepared mixture was cast into the molds and vibrated. After the time period of 28 days after mixing, the samples were prepared for testing.

In the experimental measurements, four various sample pre-treatment conditions were tested:

• Reference specimen not exposed to any load (denoted as UM in what follows)

Próbki były sporządzane przez stosowanie kolejnych homogenizacji. Najpierw w mieszarce homogenizowane były piasek z mikrokrzemionką, następnie dodawany był cement i ta sucha mieszanka była ponownie homogenizowana. Sucha, dobrze zhomogenizowana mieszanka była starannie zarabiana wodą. W końcu dodawane było włókno szklane i uzyskana mieszanina była znów krótko mieszana. Sporządzona masa była umieszczana w formach i wibrowana. Po 28 dniach od zarobienia próbki były gotowe do badań.

W pomiarach doświadczalnych badane były próbki dla czterech różnych warunków wstępnej obróbki:

- Próbka porównawcza nie poddana żadnemu obciążeniu termicznemu (oznaczana dalej jako UM),
- Próbki poddane stopniowemu wzrostowi temperatury do 600°C, 800°C lub 1000°C w czasie dwóch godzin, następnie pozostawiana przez kolejne 2 godziny w temperaturze końcowej i wolno chłodzone (oznaczane jako UM-600, UM-800 i UM-1000 stosownie do przyjętej temperatury).
- Próbki do pomiarów poszczególnych własności mechanicznych, cieplnych i wilgotnościowych miały następujące wymiary: do pomiaru wytrzymałości na rozciąganie 20×10×160 mm, wytrzymałości na zginanie 40×40×160 mm, współczynnika nasiąkliwości wodą i współczynnika dyfuzji wody 50×50×20 mm, współczynnika oporu dyfuzji pary wodnej –walce o średnicy 120 mm i wysokości 20 mm, izoterm adsorpcji 30×30×10 mm, przewodności cieplnej i ciepła właściwego 71×71×71 mm. W badaniach dla każdej wstępnej obróbki używane były 3 próbki. Przed pomiarami wszystkich parametrów każda z próbek była suszona w suszarce w temperaturze 110°C. Zarówno pomiary próbek porównawczych jak i próbek poddanych wstępnej obróbce wykonywane były w warunkach laboratoryjnych w temperaturze 24°±1°C przy wilgotności względnej 30-35%.

3. Metody doświadczalne

3.1. Własności podstawowe

Z własności podstawowych mierzone były: gęstość pozorna, gęstość matrycy i porowatość otwarta. Każda próbka była suszona w suszarce dla usunięcia większej części fizycznie związanej wody. Następnie próbki były umieszczane w eksykatorze z odpowietrzoną wodą. Przez trzy godziny powietrze z eksykatora było usuwane pompą próżniową. Próbka była następnie trzymana w wodzie nie krócej niż 24 godziny.

Z masy suchej próbki m_d, masy próbki nasyconej wodą m_w i masy zanurzonej i nasyconej wodą próbki m_a wyznaczano objętość próbki V z równania:

$$V = \frac{m_w - m_a}{\rho_1},$$
 [1]

gdzie ρ_1 jest gęstością wody.

Porowatość otwarta Ψ_{0} , wyrażana w m³/m³, gęstość pozorna ρ w kg/m³ i gęstość matrycy ρ_{mat} w kg/m³ obliczane były za pomocą wzorów:

 Specimen exposed to a gradual temperature increase up to 600, 800 and 1000°C during two hours, then left for another 2 hours at the final temperature and slowly cooled (denoted as UM-600, UM-800 and UM-1000 according to the loading temperature).

The samples for the measurement of particular mechanical, thermal and hygric properties had the following dimensions: tensile strength - 20x10x160mm, bending strength - 40x40x160mm, water absorption coefficient and moisture diffusivity - 50x50x20 mm, water vapor diffusion resistance factor - cylinders with 120 mm diameter and 20 mm height, adsorption isotherms - 30x30x10mm, thermal conductivity and specific heat capacity - 71x71x71mm. For every pre-treatment, 3 specimens were used for testing. Before the measurements of all parameters, all specimens were dried in an oven at 110°C. The measurements on both reference and pre-treated specimens were performed in the laboratory conditions at $24\pm1°C$ and 30-35% relative humidity.

3. Experimental methods

3.1. Basic properties

Among the basic properties, the bulk density, the matrix density and the open porosity were measured. Each sample was dried in a drier to remove majority of the physically bound water. After that the samples were placed into the desiccator with deaired water. During three hours air was evacuated with vacuum pump from the desiccator. The specimen was then kept under water not less than 24 hours.

From the mass of the dry sample m_d , the mass of water saturated sample m_w , and the mass of the immersed water saturated sample m_a , the volume V of the sample was determined from the equation:

$$V = \frac{m_w - m_a}{\rho_1},$$
[1]

where ρ_{I} is the density of water.

The open porosity Ψ_0 [m³/m³] the bulk density ρ [kg/m³] and the matrix density ρ_{mat} [kg/m³] were calculated according to the equations:

$$\Psi_{0} = \frac{m_{w} - m_{d}}{V \rho_{I}} , \qquad [2]$$

$$\rho = \frac{\mathsf{m}_{\mathsf{d}}}{\mathsf{V}},$$
[3]

$$\rho_{mat} = \frac{m_{d}}{V(1 - \Psi_{0})}$$
[4]

3.2. Mechanical properties

The measurement of tensile strength was done using the electromechanical testing device MTS Alliance RT 30 with the maximum tension force of 30 kN. The rate of loading was 0.025 mm/min. The

$$\Psi_{0} = \frac{m_{w} - m_{d}}{V \rho_{I}} , \qquad [2]$$

$$\rho = \frac{m_d}{V}, \qquad [3]$$

i

$$\rho_{\text{mat}} = \frac{m_{d}}{V(1 - \Psi_{0})}$$
[4]

3.2. Własności mechaniczne

Oznaczenia wytrzymałości na rozciąganie były przeprowadzane przy użyciu elektromechanicznego urządzenia pomiarowego MTS Alliance RT 30 o maksymalnej sile rozciągania 30 kN. Szybkość obciążania wynosiła 0,025 mm/min. Wytrzymałość na zginanie była mierzona w tym samym urządzeniu wyposażonym w uchwyt do trójpunktowego zginania 642.01A, o maksymalnym obciążeniu 27,80 kN. Szybkość obciążania wynosiła 0,04 mm/min. Wartości wytrzymałości na rozciąganie i wytrzymałości na zginanie były wyliczane ze zmierzonych wartości siły przy użyciu powszechnie stosowanych wzorów.

3.3. Zdolność przenoszenia pary wodnej

W pomiarach stosowana była normowa metoda kubka w różnych wariantach (10). W metodzie suchego kubka uszczelniony kubek zawierający żel krzemionkowy był umieszczany w komorze klimatyzacyjnej o wilgotności 30% i okresowo ważony. W metodzie mokrego kubka uszczelniony kubek zawierający siarczan potasu wytwarzający środowisko o względnej wilgotności 97% umieszczany był w środowisku o wilgotności względnej 30%. W mieszanej metodzie mokrego-suchego kubka uszczelniony kubek zawierający żel krzemionkowy był umieszczany w komorze klimatyzacyjnej o wilgotności względnej 50%. We wszystkich konfiguracjach do obliczania zdolności przenoszenia pary wodnej wykorzystywane były wartości przyrostu masy lub utraty masy wyznaczone za pomocą regresji liniowej z pięciu ostatnich odczytów. Współczynnik dyfuzji pary wodnej D w m²s⁻¹ był obliczany z danych pomiarowych zgodnie z równaniem:

$$\mathsf{D} = \frac{\Delta \mathsf{m} \cdot \mathsf{d} \cdot \mathsf{R} \cdot \mathsf{T}}{\mathsf{S} \cdot \tau \cdot \mathsf{M} \cdot \Delta \mathsf{p}_{\mathsf{n}}},$$
[5]

gdzie Δm jest ilością pary wodnej dyfundującej przez próbkę w kg, d grubością próbki w m, S powierzchnią próbki w m², τ okresem czasu odpowiadającym transportowi masy pary wodnej Δm w s, Δp_p różnicą pomiędzy cząstkowym ciśnieniem pary wodnej w powietrzu pod i nad powierzchnią próbki w Pa, R uniwersalną stałą gazową, M masą molową wody, a T temperaturą bezwzględną w K.

Przepuszczalność dyfuzyjna pary wodnej δ , wyrażana w sekundach, była obliczana ze wzoru:

$$\delta = \frac{\Delta \mathbf{m} \cdot \mathbf{d}}{\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \Delta \mathbf{p}_{p}}$$
[6]

Na podstawie znajomości współczynnika dyfuzji D współczynnik oporu dyfuzji pary wodnej µ był wyznaczany ze wzoru:

220 CWB-4/2006

bending strength was measured in the same device provided with the three-point bending track 642.01A which allows the maximum load of 27.80 kN. The rate of loading was 0.04 mm/min. The values of tensile strength and bending strength were calculated from the measured force values using the common formulas.

3.3. Water vapor transport properties

Standard cup methods in several configurations (10) were employed in the measurements. In the dry cup method the sealed cup containing silica gel was placed in a controlled climate chamber with 30% relative humidity and weighed periodically. For wet cup method sealed cup containing potassium sulfate creating environment with 97% relative humidity was placed in an environment with the relative humidity of 30%. For the combined wet-dry cup method sealed cup containing silica gel was placed in a controlled climate chamber with 50% relative humidity. In all configurations the steady state values of mass gain or mass loss determined by linear regression for the last five readings were used for the determination of water vapor transport properties.

The water vapor diffusion coefficient D $[m^2s^{-1}]$ was calculated from the measured data according to the equation:

$$\mathsf{D} = \frac{\Delta \mathsf{m} \cdot \mathsf{d} \cdot \mathsf{R} \cdot \mathsf{T}}{\mathsf{S} \cdot \tau \cdot \mathsf{M} \cdot \Delta \mathsf{p}_{\mathsf{n}}},$$
[5]

where Δm the amount of water vapor diffused through the sample [kg], d the sample thickness [m], S the specimen surface [m²], τ the period of time corresponding to the transport of mass of water vapor Δm [s], Δp_p the difference between partial water vapor pressure in the air under and above specific specimen surface [Pa], R the universal gas constant, M the molar mass of water, T the absolute temperature [K].

The water vapor diffusion permeability $\delta\left[s\right]$ was calculated as:

$$\delta = \frac{\Delta \mathbf{m} \cdot \mathbf{d}}{\mathbf{S} \cdot \boldsymbol{\tau} \cdot \Delta \mathbf{p}_{p}}$$
[6]

On the basis of the diffusion coefficient D, the water vapor diffusion resistance factor μ was determined:

$$\mu = \frac{\mathsf{D}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{D}},\tag{7}$$

where D_a is the diffusion coefficient of water vapor in the air.

3.4. Water transport properties

Standard experimental setup for water sorptivity measurements was used. The specimen was water and vapor-proof insulated on four lateral sides and the face side was immersed 1-2 mm in the water, constant water level in tank was achieved by a Marriott bottle with two capillary tubes. One of them, inside diameter 2 mm, was ducked under the water level. The second one, inside diameter 5 mm, was above water level. The automatic balance allowed recording the increase of mass. The water absorption coefficient *A* [kgm⁻²s^{-1/2}] was then calculated using the formula:

$$\mu = \frac{\mathsf{D}_{\mathsf{a}}}{\mathsf{D}},\tag{7}$$

gdzie D_a jest współczynnikiem dyfuzji pary wodnej w powietrzu.

3.4. Zdolność przenoszenia wody

Do pomiarów sorpcyjności wody używany był standardowy zestaw doświadczalny. Próbka miała izolację wodo- i paroszczelną czterech ścian bocznych, a ściana czołowa była zanurzana na głębokość 1–2 mm w wodzie. Stały poziom wody w zbiorniku był utrzymywany za pomocą butli Marriotte'a z dwiema rurkami kapilarnymi. Jedna z nich, o średnicy wewnętrznej 2 mm, była zanurzona poniżej poziomu wody. Druga, o średnicy wewnętrznej 5 mm, była usytuowana powyżej poziomu wody. Automatyczna waga pozwalała na rejestrowanie wzrostu masy. Następnie wyliczany był współczynnik absorpcji wody *A*, wyrażany w kgm⁻²s^{-1/2}, ze wzoru:

$$i = A \cdot \sqrt{t}$$
 , [8]

gdzie i jest sumaryczną absorpcją wody w kg/m², a t jest czasem od początku doświadczenia odsysania. Współczynnik absorpcji wody był następnie wykorzystywany do obliczania umownego współczynnika dyfuzji wilgoci w postaci (11):

$$\kappa_{app} \approx \left(\frac{A}{W_{c} - W_{0}}\right)^{2}$$
, [9]

gdzie w_c jest zawartością wilgoci w stanie nasycenia w kgm⁻³, a w₀ jest początkową zawartością wilgoci w kgm⁻³.

3.5. Izotermy adsorpcji

W pomiarach izoterm adsorpcji próbki były umieszczane w eksykatorach z różnymi roztworami, by symulować różne wartości wilgotności względnej (10). Stanem początkowym dla wszystkich pomiarów był materiał suchy. Doświadczenie było przeprowadzane równolegle we wszystkich eksykatorach w powszechnie przyjęty sposób. Masa próbek była mierzona w ustalonych okresach czasu, aż do osiągnięcia stałej masy. Następnie obliczano zawartość wilgoci wagowo.

3.6. Przewodność cieplna i ciepło właściwe

Przewodność cieplna i ciepło właściwe mierzone były przy użyciu przemysłowego urządzenia ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.). ISOMET 2104 jest wielofunkcyjnym przyrządem do pomiaru przewodności cieplnej, współczynnika dyfuzji ciepła i objętościowego ciepła właściwego. Jest on wyposażony w różnego rodzaju sondy: sondy igłowe są odpowiednie dla materiałów porowatych, włóknistych lub miękkich, a sondy powierzchniowe dla materiałów twardych. Pomiar jest oparty na analizie zmian temperatury analizowanego materiału przy impulsowym przepływie ciepła. Przepływ ciepła jest wywołany ogrzewaniem przy użyciu elektrycznego grzejnika oporowego pozostającego w bezpośrednim kontakcie cieplnym z powierzchnią próbki.

4. Wyniki doświadczalne i ich omówienie

W tablicy 1 podano podstawowe własności badanych materiałów dla różnych obciążeń termicznych. Największa zmiana porowatości

$$i = A \cdot \sqrt{t}$$
 , [8]

where *i* is the cumulative water absorption $[kg/m^2]$, *t* is the time from the beginning of the suction experiment. The water absorption coefficient was then employed for the calculation of the apparent moisture diffusivity in the form (11):

$$\kappa_{app} \approx \left(\frac{A}{W_{c} - W_{0}}\right)^{2},$$
[9]

where w_c is the saturated moisture content [kg·m⁻³] and w_0 the initial moisture content [kg·m⁻³].

3.5. Adsorption isotherms

In the measurements of adsorption isotherms the samples were placed into the desiccators with different solutions to simulate different values of relative humidity (10). The initial state for all the measurements was dry material. The experiment was performed parallel in all desiccators in a common way. The mass of samples was measured in specified periods of time until steady state value of mass was achieved. Then, the moisture content by mass was calculated.

3.6. Thermal conductivity and specific heat capacity

Thermal conductivity and specific heat capacity were measured using the commercial device ISOMET 2104 (Applied Precision, Ltd.). ISOMET 2104 is a multifunctional instrument for measuring thermal conductivity, thermal diffusivity, and volumetric specific heat capacity. It is equipped with various types of optional probes, needle probes are for porous, fibrous or soft materials, and surface probes are suitable for hard materials. The measurement is based on analysis of the temperature response of the analyzed material to heat flow impulses. The heat flow is induced by electrical heating using a resistor heater having a direct thermal contact with the surface of the sample.

4. Experimental results and discussion

Table 1 shows basic parameters of the studied material depending on the loading temperature. The most important change in porosity and saturated water content occurred between the unloaded state and the loading temperature of 600°C where the increase of porosity was as high as 40%. Later porosity changes were lower than 10%. This is in accordance with the behavior of most Portland cement based composite materials where the most important chemical reaction in the high temperature range is decomposition of calcium hydroxide at about 460-480°C (see (12) for more details).

Fig. 1 presents tensile strength for the particular groups of specimens, Table 2 deformation and bending strength. Similarly as in the case of basic properties, the most important changes in mechanical properties were observed between the reference state and the specimens loaded to 600°C, where both tensile strength and bending strength decreased to about one third of their original values. UM-1000 specimens were not investigated because they

Tablica 1 / Table 1

PODSTAWOWE WŁASNOŚCI GFC BASIC MATERIAL PARAMETERS

Materiał Material	Ψ₀,%	w _{sat} , kg m ⁻³	P, kg m ⁻³	ρ _{mat} , kg m ⁻³
UM	0.25	247	1872	2491
UM-600	0.35	352	1885	2898
UM-800	0.38	376	1822	2929
UM-1000	0.38	374	1812	2903

i zawartości wody w stanie nasycenia występowała przy przejściu od stanu normalnego próbki do stanu obciążenia termicznego w temperaturze 600°C, przy którym wzrost porowatości wynosił aż 40%. Późniejsze zmiany porowatości nie przekraczały 10%. Pozostaje to w zgodności z zachowaniem się większości kompozytów zawierających cementy portlandzkie, w przypadku których najważniejszą reakcją chemiczną w zakresie wysokich temperatur jest rozkład wodorotlenku wapniowego w temperaturze około 460°–480°C. Więcej szczegółów na ten temat podano w pracy (12).

Na rysunku 1 pokazano wytrzymałość na rozciąganie dla poszczególnych grup próbek, a w tablicy 2 podano odkształcenia i wytrzymałość na zginanie. Podobnie jak w przypadku własności podstawowych największe zmiany własności mechanicznych obserwowane były przy przejściu od stanu normalnego próbek do stanu obciążenia termicznego w temperaturze 600°C, przy którym zarówno wytrzymałość na rozciąganie jak i na zginanie zmniejszały się do około jednej trzeciej swych wartości początkowych. Nie ma wyników dla próbek UM-1000, gdyż przy wkładaniu do urządzenia pomiarowego uległy one rozpadowi i ich własności mechaniczne nie mogły być wyznaczone.

W tablicach 3a i 3b podano zdolność badanych GFC przenoszenia pary wodnej. Widzimy, że wartości współczynnika oporu dyfuzji

pary wodnej zmniejszały się bardzo szybko ze wzrostem zadanej temperatury dla wszystkich trzech konfiguracji doświadczenia, przy czym największa była zmiana przy przejściu od stanu normalnego do temperatury 600°C. Jest to zasadniczo zgodne z danymi porowatości i wartościami wytrzymałości. Wartości współczynnika oporu dyfuzji pary wodnej oznaczanego metoda mokrego kubka były (z jednym wyjątkiem) znacząco mniejsze niż wartości uzyskane metodą suchego kubka, a wartości uzyskane mieszaną metodą suchego-mokrego kubka były nieco niższe niż wartości uzyskane metodą suchego kubka i znacznie wyższe niż wartości uzyskane metodą mokrego kubka. Zgadza się to z wynikami pomiarów uzyskanymi dla wielu innych materiałów budowlanych i stanowi odbicie częściowego włączenia transportu ciekłej wody do współczynnika przenoszenia pary wodnej w doświadczeniu z mokrym kubkiem.

disintegrated during insertion into the testing device, so that their mechanical properties could not be determined.

Tablica 2 / Table 2

ODKSZTAŁCENIE I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ZGINANIE DEFORMATION AND BENDING STRENGTH

Materiał Odkształcenie Material Deformation mm		Wytrzymałość na zginanie Bending strength MPa	
UM	0.68	15.5	
UM-600	0.38	4.6	
UM-800	0.38	2.6	

Tables 3a, 3b show water vapor transport properties of the studied GFC material. We can see that the values of water vapor diffusion resistance factor decreased very rapidly with the increasing load temperature for all three configurations of the experiment, the most important being the change between the unloaded state and the loading temperature of 600°C. This is in basic agreement with the porosity data and the strength values. The water vapor diffusion resistance factor data for wet-cup arrangement were (with one exception) significantly lower than dry-cup data, the dry-wet cup values slightly lower than dry cup data and significantly higher than wet cup data. This is in an agreement with the measurements obtained for many other building materials and reflects the partial inclusion of liquid water transport into the water vapor transport coefficient in the wet-cup experiment.

Tables 4a, 4b present water transport properties determined for two principal directions of the plate specimens. For unloaded samples, the values of water absorption coefficient and moisture diffusivity in the direction through the plate were significantly lower than in the direction of the plate plane. This is a consequence of the higher compactness of the surface layer and of the fiber orientation basically in the plane of the plate surface. However, for



Rys. 1. Wytrzymałość na rozciąganie Fig. 1. Tensile strength

Tablica 3a / Table 3a

ZDOLNOŚĆ PRZENOSZENIA PARY WODNEJ – METODY SUCHEGO KUBKA I MOKREGO KUBKA

WATER VAPOR TRANSPORT PROPERTIES – DRY CUP AND WET CUP METH-ODS

	Materiał	97/30%			5/30%		
Material	δ, s	D, m ² s ⁻¹	μ	δ, s	D, m ² s ⁻¹	μ	
	UM	3.08E-12	4.24E-07	55.2	4.09E-12	5.62E-07	40.9
	UM-600	9.15E-12	1.26E-07	18.3	8.53E-12	1.17E-07	19.6
	UM-800	2.04E-11	2.81E-06	8.2	1.35E-11	1.85E-06	12.4
	UM-1000	3.20E-11	4.39E-06	5.2	1.33E-11	1.82E-06	12.6

Tablica 3b / Table 3b

ZDOLNOŚĆ PRZENOSZENIA PARY WODNEJ – METODA SUCHEGO-MOKREGO KUBKA

WATER VAPOR TRANSPORT PROPERTIES – DRY-WET CUP METHOD

Materiał	5/50%			
Material	δ, s	D, m²/s	μ	
UM	4.51E-12	6.20E-07	37.4	
UM-600	1.05E-11	1.45E-06	16.0	
UM-800	1.62E-11	2.22E-06	10.4	
UM-1000	1.52E-11	2.09E-06	11.0	

W tablicach 4a i 4b podano zdolności przenoszenia wody oznaczone dla dwóch głównych kierunków próbek tarczowych. Dla próbek w temperaturze normalnej wartości współczynnika absorpcji wody i współczynnika dyfuzji wilgoci w kierunku prostopadłym do tarczy próbki były znacznie mniejsze niż w płaszczyźnie tarczy próbki. Jest to konsekwencją większej zwartości warstwy powierzchniowej i orientacji włókien z zasady w płaszczyźnie tarczy próbki. Jednak dla próbek ogrzanych różnice parametrów transportu wody mierzonych przy różnej orientacji próbki były znacznie mniejsze i nie były systematyczne. Tak więc można wyciągnąć wniosek, że procesy rozkładu w wysokich temperaturach były dominujacvm czynnikiem, przeważającym nad wpływem orientacji próbek. Wzrost współczynnika absorpcji wody i współczynnika dyfuzji wilgoci próbek ogrzewanych był w porównaniu z próbkami porównawczymi znacznie większy, niemal o dwa rzędy wielkości, co wskazywało na bardzo znaczne uszkodzenie struktury analizowanego materiału. Największy wzrost zdolności przenoszenia wody zaobserwowano przy przejściu od temperatury normalnej do temperatury 600°C, podobnie jak w przypadku wszystkich innych parametrów badanych w tym artykule.

Na rysunku 2 zdolność adsorpcji pary wodnej badanego materiału maleje ze wzrostem przyjętej temperatury, przy czym znów najostrzejszy spadek występuje między stanem w temperaturze normalnej i stanem po obróbce w temperaturze 600°C. Zachowanie to jest zgodne z przypuszczalnymi zmianami struktury porów po wystawieniu na działanie wysokiej temperatury. Obserwowany wzrost porowatości (tablica 1) wywołany reakcjami rozkładu był wyraźnie spowodowany wzrostem ilości większych porów, ale za to thermally loaded samples the differences in water transport parameters measured for different sample orientation were much lower and not systematic. Therefore, it can be concluded that the decomposition processes at high temperatures were a dominant factor prevailing the effect of sample orientation. The increase of water absorption coefficient and moisture diffusivity of thermally loaded specimens was in a comparison with reference specimens very high, up to two orders of magnitude, which indicated very remarkable damage of the structure of the analyzed material. The most important increase in water transport parameters was observed between the reference state and the samples exposed to 600°C, similarly as for all other studied parameters in this paper.

Tablica 4a / Table 4a

ZDOLNOŚĆ PRZENOSZENIA WODY - W KIERUNKU PROSTO-PADŁYM DO TARCZY PRÓBKI

WATER TRANSPORT PROPERTIES – DIRECTION THROUGH THE PLATE

Materiał Material	A, kg m ⁻² s ^{-1/2}	к, m²s ⁻¹
UM	0.011	1.95E-09
UM-600	0.114	1.05E-07
UM-800	0.122	1.57E-07
UM-1000	0.229	3.74E-07

Tablica 4b / Table 4b

ZDOLNOŚĆ PRZENOSZENIA WODY – W PŁASZCZYŹNIE TARCZY PRÓBKI

WATER TRANSPORT PROPERTIES – DIRECTION IN THE PLATE PLANE

Materiał Material	A, kg m ⁻² s ^{-1/2}	к, m²s ⁻¹
UM	0.030	1.85E-08
UM-600	0.102	7.69E-08
UM-800	0.139	3.87E-08
UM-1000	0.269	5.30E-07

Fig. 2 shows that water vapor adsorption capacity of the studied material decreased with increasing loading temperature, the most dramatic decrease being observed between the unloaded state and the loading temperature of 600°C again. This behavior is in accordance with the presumed changes of the porous structure after high temperature exposure. The observed increase in porosity (see Table 1) due to the decomposition reactions was apparently caused by the increase of the amount of larger pores but the amount of smaller pores decreased on that account because of the partial destruction of the cement matrix. As the specific surface (which is the most important parameter for the water vapor adsorption capacity) of smaller pores is much higher than of larger pores, the



Rys. 2. Izotermy adsorpcji Fig. 2. Adsorption isotherms

Tablica 5a / Table 5a

WŁASNOŚCI CIEPLNE W STANIE SUCHYM THERMAL PROPERTIES IN DRY STATE

Materiał Material	w, kg/kg	λ, W/mK	ρ c, 10º J/m³K	a, 10⁻ ⁶ m²/s
UM	0.000	1.226	1.622	0.750
UM-600	0.000	0.615	1.540	0.499
UM-800	0.000	0.559	1.515	0.380
UM-1000	0.000	0.638	1.514	0.422

Tablica 5b / Table 5b

WŁASNOŚCI CIEPLNE W STANIE NASYCENIA WODĄ KAPILARNĄ THERMAL PROPERTIES IN CAPILLARY WATER SATURATED STATE

Materiał Material	w, kg/kg	λ, W/mK	ρ c, 10 ⁶ J/m³K	a, 10 ⁻⁶ m²/s
UM	0.11	1.121	1.769	0.633
UM-600	0.18	1.552	1.825	0.851
UM-800	0.20	1.620	1.893	0.857
UM-1000	0.18	1.893	2.007	0.904

ilość mniejszych porów zmalała w wyniku częściowego zniszczenia matrycy cementowej. Ponieważ powierzchnia właściwa (która jest najważniejszym czynnikiem wpływającym na zdolność adsorpcji pary wodnej) mniejszych porów jest znacznie większa niż dużych porów, uzyskane wyniki wydają się logiczne.

Wyniki pomiarów własności cieplnych wykazały, że przewodność cieplna w stanie suchym (tablica 5a) znacznie zmniejszała się po ogrzaniu do wysokiej temperatury. Jest to zgodne jakościowo ze wzrostem porowatości spowodowanym reakcjami rozkładu w zakresie wyższych temperatur prowadzącym do znacznego wzrostu znaczenia małej przewodności cieplnej powietrza w układzie matryca cementowa–powietrze. Zasadniczą temperaturą obróbki measured results seem to be logical.

The results of measurements of thermal parameters showed that thermal conductivity in dry state (see Table 5a) significantly decreased after high temperature loading. This is in qualitative agreement with the increase of porosity due to decomposition reactions in high temperature range leading to an increase of significance of the low thermal conductivity of air in the cement matrix-air system. The principal loading temperature was again 600°C where occurred the most dramatic change and thermal conductivity decreased to about one half of the value for unloaded specimens. Further changes were within a 10% range. The volumetric specific heat capacity was affected in much lower extent. The changes were only up

to 5%, which may reflect the mass loss due to the decomposition reactions. Thermal diffusivity then logically followed the changes of thermal conductivity which were more remarkable than changes of volumetric specific heat capacity.

Thermal conductivity in capillary water saturated state (see Table 5b) was affected by the presence of water in the most important way, and with the increasing loading temperature it increased by up to 70%. This is in basic accordance with the porosity increase after high temperature loading which has led to the increase of significance of thermal conductivity of water in the three-phase system. A similar effect was also observed for the volumetric specific heat capacity which, however, increased in a lower extent (up to 14%). Therefore, the increase of thermal diffusivity with the loading temperature followed again the changes in thermal conductivity.

Thermal properties in wet state, with moisture content below capillary water saturated state, basically followed similar patterns as the analogous properties in capillary water saturated state (see Table 5c). The presence of water was a dominant factor leading to increase of thermal conductivity and thermal diffusivity. Tablica 5c / Table 5c

WŁASNOŚCI CIEPLNE W STANIE WILGOTNYM THERMAL PROPERTIES IN WET STATE

Materiał Material	w, kg/kg	λ, W/mK	ρ c, 10 ⁶ J/m³K	a, 10 ⁻⁶ m²/s
UM-600	0.15	1.314	1.738	0.754
UM-800	0.15	1.380	1.803	0.766
UM-1000	0.03	0.879	1.665	0.528
UM-600	0.16	1.525	1.745	0.874
UM-800	0.17	1.500	1.840	0.817
UM-1000	0.17	1.450	1.913	0.794

była znów temperatura 600°C, w której zachodziła najbardziej dramatyczna zmiana i przewodność cieplna zmniejszała się do około połowy wartości dla próbek pozostawionych w normalnej temperaturze. Dalsze zmiany nie przekraczały 10%. Na objętościowe ciepło właściwe wpływ temperatury obróbki był znacznie mniejszy. Zmiany wynosiły tylko do 5%, co może odzwierciedlać stratę masy spowodowaną reakcjami rozkładu. Zmiany współczynnika dyfuzji ciepła przebiegały logicznie za tymi zmianami przewodności ciepła, które były większe niż zmiany objętościowego ciepła właściwego.

Na przewodność cieplną w stanie nasyconym wodą kapilarną (tablica 5b) najbardziej wpływa obecność wody i ze wzrostem temperatury obróbki zwiększa się ona nawet do 70%. Jest to zasadniczo zgodne ze wzrostem porowatości po obróbce w wyższej temperaturze, co prowadzi do wzrostu znaczenia przewodności cieplnej wody w układzie trójfazowym. Podobny efekt był również obserwowany dla objętościowego ciepła właściwego, które jednak wykazywało mniejszy wzrost (do 14%). Tak więc wzrost współczynnika dyfuzji ciepła z temperaturą obróbki znów towarzyszy zmianom współczynnika przewodności cieplnej.

Cieplne własności w stanie wilgotnym przy zawartości wilgoci poniżej stanu nasycenia wodą kapilarną w zasadzie zachowywały się podobnie jak analogiczne własności w stanie nasycenia wodą kapilarną (tablica 5c). Obecność wody była dominującym czynnikiem prowadzącym do wzrostu przewodności cieplnej i współczynnika dyfuzyjności cieplnej.

5. Wnioski

Przedstawione w tym artykule pomiary mechanicznych, wilgotnościowych i cieplnych własności kompozytów cementowych wzmacnianych włóknem szklanym po ogrzaniu do wysokiej temperatury wykazały, że głównym czynnikiem wpływającym na zachowanie się ogrzewanych próbek był rozkład wodorotlenku wapniowego. Największe zmiany wytrzymałości na rozciąganie, wytrzymałości na zginanie, współczynnika dyfuzji wilgoci, współczynnika oporu dyfuzji pary wodnej, izoterm adsorpcji i przewodności cieplnej występowały przy przechodzeniu od temperatury normalnej do temperatury obróbki 600°C, leżącej bezpiecznie powyżej temperatury rozkładu wodorotlenku wapniowego.

5. Conclusions

The measurements of mechanical, hygric and thermal properties of the glass fiber reinforced cement composite after thermal loading in this paper have shown that the decomposition of calcium hydroxide was the principal factor affecting the behavior of thermally loaded specimens. The most important changes in tensile strength, bending strength, moisture diffusivity, water vapor diffusion resistance factor, adsorption isotherm and thermal conductivity occurred between the unloaded state and the loading temperature of 600°C which was safely above the calcium hydroxide decomposition temperature.

Acknowledgement

This research has been supported by the Ministry of Education of Czech Republic, under grant No. MSM: 6840770003.

Literatura / References

1. A. J. Majumdar, V. Laws, Glass Fibre Reinforced Cement. BSP, Oxford 1991.

2. J. Young, Designing with GRC. Architectural Press, London 1978.

3. G. True, GRC Production and Uses. Palladian Publications Ltd., London 1986.

4. Y. Zhang, W. Sun, L. Shang, G. Pan, The effect of high content of fly ash on the properties of glass fiber reinforced cementitious composites. Cement and Concrete Research 27, 1885-1891, (1997).

5. C. M. Huang, D. Zhu, X. D. Cong, W. M. Kriven, R. R. Loh, J. Huang, Carbon-coated-glass-fiber-reinforced cement composites I: Fiber pushout and interfacial properties. Journal of American Ceramic Society 80, 2326-2332, (1997).

6. S. Marikunte, C. Aldea, S. P. Shah, Durability of glass fiber reinforced cement composites. Advanced Cement Based Materials 5, 100-108, (1997).

7. S. B. Park, E. S. Yoon, B. I. Lee, Effects of processing and materials variations on mechanical properties of lightweight cement composites. Cement and Concrete Research 29, 193-200 (1999).

8. B. Mu, Z. Li, J. Peng, Short fiber-reinforced cementitious extruded plates with high percentage of slag and different fibers. Cement and Concrete Research 30, 1277-1282 (2000).

9. B. Mu, C. Meyer, S. Shimanovich, Improving the interface bond between fiber mesh and cementitious matrix. Cement and Concrete Research 32, 783-787 (2002).

10. 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. Journal of Thermal Envelope and Building Science 27, 307-325, (2004).

11. R. Černý, J. Poděbradská, J. Drchalová, Water and Water Vapor Penetration through Coatings. Journal of Thermal Envelope and Building Science 26, 165-177 (2002).

12. R. Černý, M. Totová, J. Poděbradská, J. Toman, J. Drchalová, P. Rovnaníková, Thermal and Hygric Properties of Portland Cement Mortar after High-Temperature Exposure Combined with Compressive Stress. Cement and Concrete Research 33, 1347-1355 (2003).