

## **Nowe, skuteczne, ognioodporne spoiwo cementowo–metakaolinowe**

### **Development of new efficient premixed blended metakaolin–cementitious fireproofing compounds**

#### **1. Wprowadzenie**

Pożar jest dla budowli naturalnym zagrożeniem. Wywiera destrukcyjny wpływ na elementy konstrukcyjne budowli, jak również poważnie zagraża użytkownikom. Wzrost temperatury podczas pożaru powoduje w mniejszym lub większym zakresie degradację właściwości konstrukcji. Konstrukcje stalowe wymagają pewnych minimalnych zabezpieczeń przeciwpożarowych, które pozwoliłyby ograniczyć uszkodzenia spowodowane pożarem (3). Zabezpieczenia przeciwpożarowe obejmują działania zmierzające do uodpornienia materiału czy konstrukcji na działanie ognia. Producenci materiałów zabezpieczających konstrukcje przed działaniem ognia konkurują ze sobą, aby osiągnąć sukces komercyjny. Wysiłki ich skupiają się na dążeniu do osiągnięcia najtrwalszych w warunkach pożaru materiałów, przy możliwie najmniejszych kosztach. Są materiały, które poprzez swoje właściwości stanowią same z siebie zabezpieczenie konstrukcji. W celu zwiększenia ognioodporności budowli stosowano odpowiednie ścianki i płyty z gipsu, zawierające krzemiany wapnia, krzemian sodu, prasowany perlit, wermikulit, płyty kompozytowe złożone z arkuszy metalu i betonu zbrojonego włóknem celulozowym i inne podobne rozwiązania.

Inne z kolei materiały mogą stanowić zabezpieczenie gdy zastosuje się je w formie zaprawy cementowej jako warstwę ochronną na materiale budowlanym czy betonie. W ten sposób można zabezpieczać przed pożarem konstrukcje stalowe. Niegdyś w tym celu stosowany był azbest. Z uwagi na szkodliwe właściwości azbest jest usuwany i zastępowany przez inne materiały. W celu izolacji cieplnej i ogniowej używane są takie materiały izolacyjne, jak perlit, wermikulit czy wełna mineralna. Materiały wykazujące efekt endotermiczny podczas rozkładu termicznego, takie jak gips, beton i inne produkty wytworzone z udziałem cementu, ujęte w standardach BS 476 (4) czy DIN 4102 (5) również mogą być zastosowane do tego celu. Jest wiele sposobów zabezpieczenia przed działaniem ognia w oparciu o konwencjonalne materiały nieorganiczne. Należy tu wymienić tynki gipsowe, cementowe i z dodatkiem składnika włóknistego. Ciężar elementów gipsowych można zmniejszyć przez dodatek lekkiego kruszywa, takiego, jak wermi-

#### **1. Introduction**

Fire is a natural hazard which attacks building structure. It has direct dangerous effects on the structural members in addition to its effects on the occupancy such as hurts and asphyxia. The rise in temperature of structural members during fire accident, leads to different degradation degrees in its structural properties collapse. Steel structures needs to specified minimum requirements of fireproofing work as one of the available options in order to limit the damage caused by fire (3). Fireproofing is one of the available options to limit damage caused by fire. It refers to the act of making materials or structures more resistant to fire. Proprietary boards and sheets, made of gypsum, calcium silicate, sodium silicate, pressed perlite, pressed vermiculite, mechanically bonded composite boards made of punched sheet metal and cellulose reinforced concrete, ...etc have all been used to clad structural item for increased fire resistance. Manufacturers for fireproofing materials are in a continuous competitive struggle for commercial success against themselves. The competition focuses simply on managing to obtain longest fire resistance ratings at the lowest possible cost.

Fireproofing materials can be used either individual or together with binders such as cement in the form of mortar for protective building materials or concrete. It can also be used for protection of steel structures. Asbestos is one material historically used for fireproofing. Because of Asbestos is unhealthy, a large removal and replacement has been established. Insulators such as perlite, vermiculite, rock wool are used to resist heat transfer and fire. Endothermic materials have also been used to a large extent such as gypsum, concrete and other cementitious products which standardized in old systems as those listed in BS 476 (4) and DIN 4102 (5). Among the conventional materials, alternative inorganic fireproofing methods have become abundantly available. The inorganic methods include gypsum, cementitious and fibrous plasters. Gypsum plasters have been lightened by either adding of lightweight aggregates such as perlite and vermiculite (6), or using chemical additives to create bubbles that displace solids,

kulit czy perlit (6), albo też stosując domieszki chemiczne wprowadzające pęcherzyki powietrza i redukujące w ten sposób gęstość. Inną metodą napowietrzenia jest zatrzymywanie powietrza przez zaczyn podczas jego zarabiania z udziałem domieszek zmniejszających napięcie powierzchniowe. Tynk na bazie cementu portlandzkiego modyfikuje się, w celu zmniejszenia ciężaru właściwego, tradycyjnie, to znaczy poprzez wprowadzenie lekkiego wypełniacza, na przykład wermikulitu czy perlitu. Wermikulit jest występującym w przyrodzie minerałem z grupy krzemianów warstwowych, przypominającym mikę (7). Jest to krzemian zawierający glin, żelazo i magnez; jego cząstki zawierają mikroskopijne krople wody. Woda ta ulatnia się podczas ogrzewania w zakresie 750-1100°C, rozdzielając poszczególne warstewki, wskutek czego następuje granulacja. W ten sposób spreparowany wermikulit może być potencjalnie zastosowany jako czynnik izolujący termicznie, przeciwdziałający kondensacji, pochłaniający dźwięk i chroniący przed ogniem. Perlit produkowany jest z pumeksu, czyli z zeszkliwionej magmy (rhyolitic or dacitic) (7). Zawiera kilka procent wody, czego skutkiem jest ekspansja podczas wygrzewania w temperaturze 900–1200°C. Wytwarzany jest jako półprodukt do syntezy zeolitów - krzemianów szkieletowych o bardzo wielu zastosowaniach (8). Skutecznym sposobem polepszenia wytrzymałości kompozytów cementowych jest wprowadzenie, w charakterze zbrojenia, niewielkiej ilości krótkich włókien. Krótkie włókna działają jak pomosty łączące mikrospękania i nadają odporność matrycy cementowej na propagację spękań. Tynk z włóknem, zawierający włókna ceramiczne lub wełnę mineralną produkowaną ze skał wulkanicznych (bazaltów) może być również zastosowany dla ochrony przed ogniem.

Dodatek pucolany do cementu portlandzkiego (OPC) skutkuje zwiększeniem wytrzymałości i trwałości, co stwierdził Zelic i wsp. (9) w pracy pokazującej, że pucolana działa jako aktywny dodatek do cementu portlandzkiego reagując z wapnem z utworzeniem produktów wiążących. Wykazano, że doskonale właściwości pucolanowe ma metakaolin (MK) produkowany w wyniku wygrzewania kaolinitu (10-16). Badając produkty hydratacji cementu portlandzkiego w zaczynach z metakaolinem metodą DSC Sha (11) oznaczał pozostałość wodorotlenku wapnia (CH) na podstawie entalpii rozkładu. Poon i wsp. (12) śledzili szybkość reakcji pucolanowej metakaolinu w betonach wysokowartościowych. Postęp hydratacji oceniali na podstawie badań wytrzymałości, rozkładu wielkości porów i stopnia reakcji pucolanowej. Porównywali zaczyny zawierające pył krzemionkowy (SF) i popiół lotny (FA) i stwierdzili, że w okresie początkowym szybkość reakcji pucolanowej i zanik CH są wyraźniejsze w zaczynach z metakaolinem niż w mieszankach z SF czy FA. Morsy i Shebl (15) zastosowali kalcynowaną glinę jako MK oraz SF w charakterze dodatków do zaczynu i skoncentrowali się na badaniach wiązania wodorotlenku wapnia z hydratacji cementu. Reakcja ta ma duży wpływ na ognioodporność, z uwagi na tworzenie się dodatkowego produktu hydratacji w wyniku reakcji pomiędzy MK i CH, jak również z uwagi na efekt wypełnienia porów. Parande i wsp. (16) badali wytrzymałość i podatność na korozję zbrojenia stalowego w zaczynie cementowym z metakaolinem. Wykazano, że MK jest nowym, aktywnym

thus reducing the bulk density. Another method for aeration is the entrapment of air in the wet gypsum paste through whisking and tempering by using additives that reduce the internal surface tension. Cementitious plasters that actually contain OPC have been traditionally lightened by the use of inorganic lightweight aggregates, such as vermiculite and perlite. Vermiculite is naturally occurring sheet-silicate mineral, resembling mica in appearance (7). It is the geological name for aluminum-iron-magnesium silicates consisting of laminar flakes which contain microscopic droplets of water. When heated to 750-1100°C, this water vaporizes, forcing the lamina apart and producing light, accordion-like granules. Therefore, such exfoliated vermiculite has a potential use in applications providing thermal insulation, anti-condensation control, sound absorption and fire protection. Perlite is obtained from pumice, which is a glassy form of rhyolitic or dacitic magma (7). It contains a few percent of water, which causes expansion due to the expelling of this water on heating at 900–1200°C. It is mainly produced as a raw material in the synthesis of zeolite, a family of framework silicate minerals that used in a broad range of industrial applications (8). Also, an effective way to improve toughness of cementitious compounds is by adding a small fraction of short fibers to the mix as reinforcement. Short fibers can bridge the cracks in the matrix and provide resistance to crack propagation. Fibrous plasters containing either ceramic fibers or mineral wool such as Rockwool that produced from volcanic rock basaltic type, can also be used for fireproofing purposes.

Based on the fact that, the addition of pozzolans to ordinary Portland cement (OPC) increases its mechanical strength and durability, Zelic et al (9) illustrated that pozzolans are incorporated as active addition to OPC due to their capacity for reacting with lime, forming of cementitious compounds. Some activated materials such as metakaolin (MK) which is produced by heating kaolinite, have been shown to be an excellent pozzolanic material (10-16). W. Sha (11) examined the hydration products in Portland cement pastes mixed with MK replacement using differential scanning calorimetry (DSC). The amounts of calcium hydroxide (CH) remaining in the pastes were evaluated in particular by measuring the enthalpy of its decomposition. C. S. Poon et al. (12) studied the rate of pozzolanic reaction of MK in high-performance cement pastes. The hydration progress had been assessed from the measurements of compressive strength, pore size distribution, and degree of pozzolanic reaction. Comparisons are also made with pastes containing silica fume (SF), fly ash (FA). It is found that at early ages; the rates of pozzolanic reaction and CH consumption in the MK are higher than in the SF or FA blended cement pastes. M. S. Morsy and S. S. Shebl (15) used calcined clay in the form of MK and SF as a pozzolanic addition for cement pastes. The removal of the CH had been focused, which is produced by the hydration of cement. It has a major influence on resistance to fire, due to the generation of the additional cementitious phases as a result of the reaction between the CH and MK and also due to the filler effect in the pore system. A. K. Parande et al. (16) studied the strength and corrosion performance for steel embedded in MK blended mortar. MK was proved to be a new active mineral admixture used

dotądkiem do cementu, wpływającym korzystnie na właściwości mechaniczne przy zawartości od 5 do 20% masy spoiwa. Wzrost wytrzymałości na ściskanie i zmniejszenie szybkości korozji obserwowano w przypadku zastąpienia do 15% cementu przez MK.

Trzy przyczyny uszkodzeń mikrostruktury mają miejsce podczas pożaru: rozkład termiczny, mikrospeknięcia i powstawanie porów. Peng i. Huang (17) badali metodą rentgenograficzną kinetykę rozkładu uwodnionych krzemianów wapnia (C-S-H) w celu ustalenia powiązań pomiędzy ognioodpornością i zmianami mikrostruktury. Prowadzone też były obserwacje pod mikroskopem skaningowym w celu scharakteryzowania struktury porów po działaniu ognia. W temperaturze 500°C, CH był już całkowicie rozłożony. Rozkład C-S-H rozpoczynał się powolną reakcją w temperaturze 560°C i przyspieszał do 800°C. I to jest główna przyczyna utraty wytrzymałości powyżej 600°C. Ze wzrostem temperatury intensywnie powiększały się średnice porów. Zmniejszenie wytrzymałości poniżej 600°C jest bardziej związane z powiększeniem średnic porów niż z rozkładem C-S-H. Chan i wsp. (18) postulowali, że eksplozyjne odszczepianie się fragmentów materiału podczas pożaru rozpoczyna się zazwyczaj w zakresie temperatur 480 to 510°C i kontrolowane jest przez ciśnienie pary wodnej.

Fendolit MII jest materiałem ognioodpornym stosowanym do zabezpieczenia przed pożarem konstrukcji stalowych lub betonowych (1). Jest pakowany jako fabrycznie sporządzona gotowa mieszanka, złożona głównie z wermikulitu i cementu portlandzkiego, do nanoszenia metodą natryskową. Stwarza jednolitą warstwę ochronną, zdolną wytrzymać szok termiczny wywołany intensywnym płomieniem powstałym przy spalaniu węglowodorów.

Prezentowane badania miały na celu opracowanie nowego, skutecznego systemu ochrony przeciwogniowej dla konstrukcji stalowych, porównywalnego z Fendolitem MII. Podjęto próby polegające na obserwacji zachowania się tworzyw cementowych sporządzonych z cementu portlandzkiego i metakaolinu w standardowych warunkach obciążenia ogniowego. Jako wypełniacze lekkie zastosowano perlit kawałkowy, proszkowy wermikulit i włókna mineralne. Nowy materiał jest przewidziany do stosowania w postaci gotowych mieszanek do nanoszenia metoda natryskową.

## 2. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano cement portlandzki i metakaolin o powierzchni właściwej odpowiednio 300, i 360 m<sup>2</sup>/kg. Skład chemiczny materiałów podany jest w tablicy 1. Głównym celem opracowanych systemów ochrony przeciwogniowej jest zabezpieczenie konstrukcji stalowych przed eskalacją ognia prowadzącą do zniszczenia konstrukcji nośnej. Dlatego też w pracy posłużono się stalowymi dwuteownikami (rys. 1), które otaczano materiałem ognioodpornym tworzącym wokół nich "pudełko" izolujące o wymiarach 0,21 × 0,15 × 0,15 m. Pomiary średniej temperatury powierzchni belek stalowych tkwiących w zaprawie cementowo - metakaolinowej prowadzono za pomocą trzech termopar typu K (Chromel-Alumel).

in cement concrete product. It had a good effect on the mechanical properties of cement, by incorporating 5%, until 20% replacement. It was concluded that the compressive strength increased and corrosion rate was found to be lesser up to 15% replacement.

The main types of the microstructure fire damage are the thermal decomposition, micro-cracking and pore structure. G. F. Peng and Z. Huang (17) concerned with X-Ray diffraction (XRD) tests to obtain the chemical kinetics of calcium silicate hydrate (CSH) decomposition for establishing the relationship between the fire characteristics and the microstructure change of cement paste. Furthermore scanning electron microscopy (SEM) observations were also conducted to obtain the pore structure change after subjected to fire. As a result, at 500°C, CH was fully decomposed. The CSH decomposition started relatively slow at 560°C, but significantly increased with temperature up to 800°C. It is the main reason for strength degradation above 600°C. The pore structure coarsening intensified as the temperature increased. The strength loss below 600°C must be mainly caused by the pore structure coarsening rather than CSH decomposition. Y. N. Chan et al. (18) proposed that the explosive spalling of cementitious materials during fire incident usually starts at 480 to 510°C and it is governed by a vapor pressure mechanism. Fendolite MII is a fireproofing material used for application on construction elements such as individual steel or concrete sections (1). It is a spray applied, single package factory controlled premix, based on vermiculite and Portland cement. It produces a monolithic coating able to withstand the thermal shocks experienced in a high intensity hydrocarbon fire.

This study is aimed to develop a new efficient fire protection system for steel construction comparing with Fendolite MII. Attempting to predict the behaviour of cement based fireproofing systems that including MK as a pozzolanic replacement for cement during a standard fire endurance test is aimed in this study to help in reducing the fire hazard by developing of a new economic and efficient, premixed, sprayed, fireproofing cementitious systems. Three of the most common types of lightweight aggregates were used in blended MK-cement compounds for fireproofing purposes, Perlite as beads form, Vermiculite as powder form, and Rockwool as fibers form.

## 2. Experimental work

The materials used in this investigation were OPC and MK with Blaine surface area of 300, and 360 m<sup>2</sup>/kg, respectively. The chemical composition of starting materials is shown in Table 1. The main objective of the developed fireproofing systems is to protect the steel structures against the escalation of fire to an unacceptable level causing collapse of support structures. Therefore, as the fireproofing shall be applied to steel supporting structures, I-shaped steel beam was used to be as the tested sample against fire scenario, Fig. 1. The steel beam was surrounded by the tested fireproofing material forming the box shaped isolation. The net external dimensions for the tested sample are 0.21 × 0.15 × 0.15 m. Three thermocouples of type K (Chromel-Alumel type)

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD CHEMICZNY MATERIAŁÓW

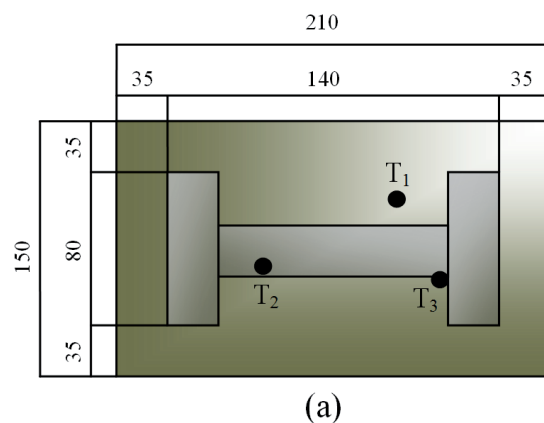
CHEMICAL COMPOSITION OF STARTING MATERIALS

| Zawartość tlenku<br>Oxide content | Cement<br>OPC, % | Metakaolin<br>MK, % | Perlit<br>Perlite, % | Wermikulit<br>Vermiculite, % | Wełna mineralna<br>Rockwool, % | Fendolit<br>Fendolite MII, % |
|-----------------------------------|------------------|---------------------|----------------------|------------------------------|--------------------------------|------------------------------|
| SiO <sub>2</sub>                  | 20.85            | 53.23               | 75.22                | 38.00-46.00                  | 43.51                          | 22.28                        |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 4.70             | 33.01               | 12.90                | 10.00-16.00                  | 15.01                          | 13.54                        |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 3.86             | 1.21                | 3.40                 | 1.00-3.00                    | 10.82                          | 3.89                         |
| CaO                               | 62.56            | 1.92                | 1.29                 | 1.00-6.00                    | 11.82                          | 34.87                        |
| MgO                               | 1.23             | 0.16                | 0.08                 | 16.00-35.00                  | 4.51                           | 9.73                         |
| Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 0.49             | 0.07                | 3.00                 | -                            | -                              | 0.26                         |
| K <sub>2</sub> O                  | 0.12             | 0.03                | 0.20                 | 6.00-13.00                   | -                              | 0.82                         |
| SO <sub>3</sub>                   | 2.79             | 0.25                | -                    | -                            | -                              | 1.18                         |
| TiO <sub>2</sub>                  | -                | 1.72                | 0.90                 | 8.00-16.00                   | -                              | 0.16                         |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>     | -                | 0.07                | -                    | -                            | -                              | 0.11                         |
| H <sub>2</sub> O                  | -                | -                   | -                    | 0.20-1.20                    | -                              | -                            |
| Na <sub>2</sub> O                 | -                | -                   | -                    | -                            | 0.14                           | -                            |
| Inne<br>Others                    | -                | -                   | -                    | 1.60                         | -                              | -                            |
| Straty prażenia<br>Ignition Loss  | 2.82             | 8.07                | 2.72                 | 0.50                         | -                              | 12.85                        |

Skład mieszanek złożonych z cementu, metakaolinu i wypełniacza przedstawiony jest w tablicy 2. 10% masy cementu zastąpiono metakaolinem. Do mieszanki spoiwowej dodawano w charakterze wypełniacza lekki materiał kruszywowy w różnych ilościach, opisanych jako stosunek masy wypełniacza do spoiwa. Perlit, wermikulit i wełnę mineralną wprowadzano przy stosunku wypełniacza do spoiwa wynoszącym odpowiednio 1; 1,25; 1,5 i 2. Następnie sporządzono zaczyny mieszając składniki z wodą do uzyskania standardowej konsystencji. Próbkę formowano w drewnianych formach o wewnętrznych wymiarach 0,15 × 0,21 m, przetrzymywano w formach przez 24 godziny, a następnie rozformowywano. Próbkę pielęgnowano w warunkach 100% wilgotności względnej w temperaturze 24°C przez 7 dni. Po tym czasie próbkę suszono w piecu w temperaturze 105°C przez 24 godziny.

### 3. Wyniki badań

Na rysunku 2 pokazano gęstości mieszanek cementowo-metakaolinowych z różnymi zawartościami wypełniacza. Dane te pokazują, że zwiększenie udziału wypełniacza prowadzi generalnie do zmniejszenia gęstości. Można również zobaczyć, że proszek wermikulitowy daje materiał o największej gęstości, podczas gdy materiał z groszkiem perlitowym wykazuje najmniejszą gęstość; materiał ten jest mało wytrzymały. Dla porównania zamieszczono też dane dotyczące Fendolitu MII. Zaobserwowano taki sam trend przy wzroście udziału Fendolitu, jak w przypadku pozostałych kruszyw lekkich, wynikający właśnie z efektu wypełniacza. Na rysunku 3 przedstawiono wytrzymałości na ściskanie kompozytów cemen-



(a)



(b)

Rys. 1. Próbkę do badań odporności ogniowej; (a) schemat przekroju (b) fotografia próbkę

Fig. 1. Details of the tested sample (a) schematic drawing shows the cross-section view (b) real photo of the tested sample

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD ZESTAWÓW, % MASY

DRY MIXES COMPOSITION OF BLENDED COMPOUNDS, WEIGHT %

| Mieszanka<br>Mixes | Cement<br>OPC | Metakaolin MK | Kruszywo lekkie<br>Lightweight aggregate |  | Woda<br>Water |
|--------------------|---------------|---------------|--|--|---------------|
|                    |               |               | Rodzaj<br>Type                           | Stosunek<br>wypełniacz / spoiwo<br>Ratio |               |
| Fendolit           |               |               |  |  | 0.86          |
| P1                 | 0.90          | 0.10          | Perlit<br>Perlite                        | 1.00                                     | 5.00          |
| P1.25              | 0.90          | 0.10          |  | 1.25                                     | 6.25          |
| P1.5               | 0.90          | 0.10          |  | 1.50                                     | 7.50          |
| P2                 | 0.90          | 0.10          |  | 2.00                                     | 10.00         |
| V1                 | 0.90          | 0.10          | Wermikulit<br>Vermiculite                | 1.00                                     | 0.91          |
| V1.25              | 0.90          | 0.10          |  | 1.25                                     | 1.03          |
| V1.5               | 0.90          | 0.10          |  | 1.50                                     | 1.15          |
| V2                 | 0.90          | 0.10          |  | 2.00                                     | 1.38          |
| R1                 | 0.90          | 0.10          | Wełna mineralna<br>Rockwool              | 1.00                                     | 1.00          |
| R1.25              | 0.90          | 0.10          |  | 1.25                                     | 1.25          |
| R1.5               | 0.90          | 0.10          |  | 1.50                                     | 1.45          |
| R2                 | 0.90          | 0.10          |  | 2.00                                     | 1.87          |

\* Mixes ratio per unit weight of MCB (90% OPC+10% MK)

\* Spoiwo liczone jako (90% cementu +10% metakaolinu)

towo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami w funkcji składu. Dodatek pucolanowy wyraźnie zwiększa wytrzymałość tworzyw, w porównaniu z materiałem bez dodatku, z uwagi na wzmocnienie powierzchni rozdziału zaczyn - kruszywo. Pucolana sprawia, że zaczyn jest lepiej upakowany i bardziej jednorodny. Metakaolin jako materiał bogaty w krzemionkę reaguje z wodorotlenkiem wapnia dając dodatkowe ilości uwodnionych krzemianów wapnia zapośredniczających pory i ma w ten sposób istotny udział w kształtowaniu wytrzymałości. Tworzywa cementowo-metakaolinowe z lekkimi wypełniaczami; perlitem, wermikulitem i wełną mineralną wykazują podobne trendy, jeżeli chodzi o kształtowanie wytrzymałości. Wytrzymałość generalnie spada ze wzrostem zawartości wypełniacza w stosunku do masy spoiwa. Spadek, przy zmianie stosunku wypełniacz/spoiwo z 1 do 2, wynosi około 31% dla perlitu, 13% dla wełny mineralnej i 49% dla wermikulitu.

Mieszanki cementowo-metakaolinowe wykazują doskonałą urabialność i mogą być bez problemu nakładane na ściany.

Wytrzymałość na ściskanie tworzywa cementowo-metakaolinowego z lekkim wypełniaczem wermikulitowym jest o 168% większa od wytrzymałości Fendolitu MII. Ulega ona zmniejszeniu o 37% ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do 2 z uwagi na osłabienie więzi ze wzrostem zawartości wypełniacza. Wermikulit przeciwdziała powstawaniu mikrospektań i zwiększa wytrzymałość. Włókna wełny mineralnej dają wzrost wytrzymałości ze wzrostem stosunku spoiwo/włókno do 1,25. Wynika to z właściwości sieciujących włókien, które uszczelniają matrycę. Zwiększenie udziału włókien z 1,25 do 2 prowadzi jednakże do zmniejszenia wytrzymałości. Jest to wynikiem braku dostatecznej zwilżalności przy

had been used to measure the average surface temperature of the I-shaped steel beam embedded in blended MK-cement compounds.

The dry mixes composition of blended MK-cement compounds and lightweight aggregates loading configuration are shown in Table 2. The OPC was partially substituted by MK at 10% by weight forming the binder. Then, the lightweight aggregates were added to the binder at different weight ratios based on MK-cement binder (MCB). Perlite, Vermiculite and Rockwool fibers were used as lightweight aggregate to the binder with ratios of 1, 1.25, 1.5 and 2 with respect to MCB. The blended compounds were prepared by slow mixing using the standard water of consistency. The compound was molded in a wooden mold of inner dimensions of 0.15 × 0.21 m. The samples were kept in molds for 24 hours, and then demoulded. The specimens were cured at 100% relative humidity and 24°C for 7 days. The specimens were dried at a temperature of 105°C for 24 hours in an oven.

### 3. Results and discussion

Figure 2 shows the variation of density of blended MK-cement compounds with lightweight aggregate ratio based on unit weight of MCB for different lightweight aggregates. The results showed that, increasing the lightweight aggregate content of the blended compound generally decreasing the density. It can be seen that, using of Vermiculite as powder form improve the density of the blended compound, while, using of Perlite as beads form decreases the density to the lowest values due to the weakness of the Perlite aggregate. Results for Fendolite MII were generally included for comparison. The same trend for Perlite beads, Vermiculite powder and Rockwool fibers was observed. This is due to the filler effect of the lightweight aggregates.

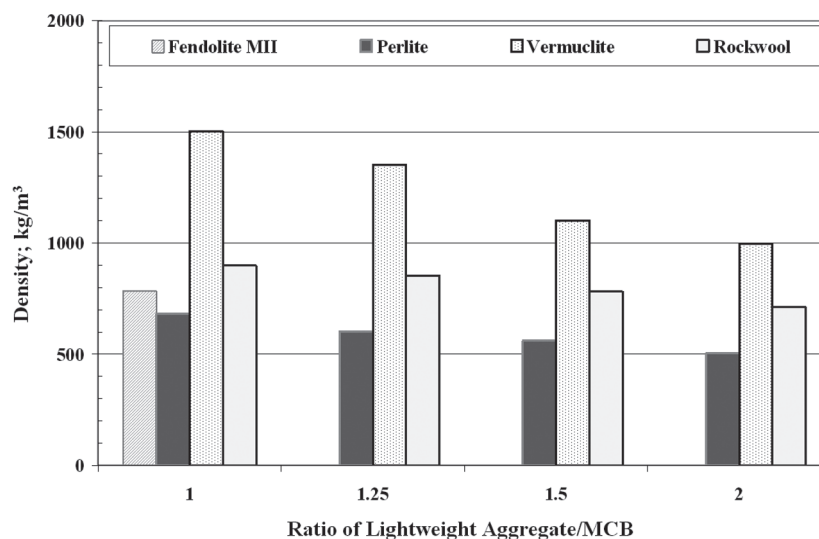
Figure 3 illustrates the variation of the compressive strength of blended MK-cement compounds with lightweight aggregate ratio based on a unit weight of MCB for different lightweight aggregates. It was evident that, generally, the addition of pozzolans to Portland cement increases its mechanical strength and durability when compared to the blank paste, because of the interface reinforcement. The physical action of the pozzolans provides a denser, more homogeneous and uniform paste. MK is rich with silica and that gives the chance of transformation of calcium hydroxide into extra calcium silicate hydrate deposited in the pores which in turn has an effective contribution in increasing the bonding forces between particles resulting in the increase of compressive strength

dużej zawartości włókien, co powoduje ich wyciąganie z kompozytu i jest główną przyczyną destrukcji materiału. Wprowadzenie włókien jako lekkiego wypełniacza do tworzyw cementowo-metakaolinowych generalnie wzmacnia materiały poprzez działanie mostkujące i uelastyczniające. Dodatek ten również poprawia wytrzymałość i zapobiega mikrospękaniami, lecz w mniejszym stopniu niż wermikulit. Wytrzymałość na ściskanie tworzywa cementowo-metakaolinowego z lekkim wypełniaczem w postaci groszku perlitowego wzrasta, jednakże zwiększanie udziału perlitu prowadzi do obniżenia wytrzymałości z uwagi na efekt biernego chemicznie wypełniacza.

Na rysunku 4 przedstawiono fotografie mikrostruktury Fendolitu MII oraz tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami: perlitem, wermikulitem i wełną mineralną. Zauważalnie więcej porów ujawnia próbka tworzywa z perlitem, więcej też jest porów o dużej średnicy. Można przypuszczać, że „pogrubienie” struktury porów związane jest z powstawaniem mikrospękań odpowiedzialnych za zmniejszenie wytrzymałości. Można również zauważyć, że materiał z wermikulitem wykazuje, w porównaniu z materiałem bez wypełniacza, słabszą strukturę, czemu towarzyszy zmniejszenie gęstości i wytrzymałości na ściskanie. Widoczne są włókna wełny mineralnej tworzące pomosty w mikrospękaniach i włókna wyciągnięte z tworzywa.

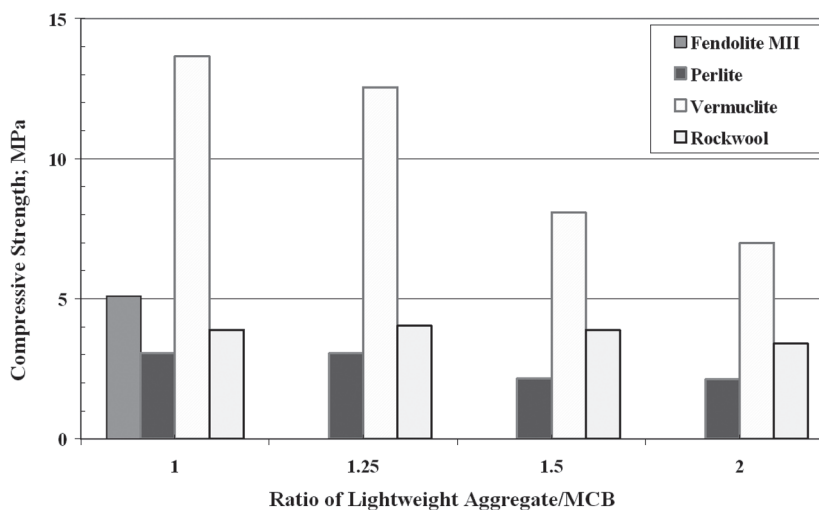
Na rysunku 5 pokazano zmiany ognioodporności Fendolitu MII oraz tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami w funkcji stosunku spoiwo/wypełniacz, zastosowanych jako osłony przeciwpożarowe w obudowie dwuteowników stalowych. Zmiany temperatury w funkcji czasu przedstawiono również na rysunku 5; odpowiadają one warunkom podanym w normie ASTM [2]. Szczegółowe dane odnoszące się do przebiegu zmian temperatury pokazano w tabelicy 3. Zamieszczono też, dla celów porównawczych, wyniki dla Fendolitu MII. Stwierdzona modyfikacja odporności tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami w funkcji stosunku spoiwo/wypełniacz jest efektem właściwości termoizolacyjnych cząstek wypełniacza, w połączeniu z obecnością sieci porów wygenerowanych w procesie hydratacji.

Wyniki wskazują, że odporność na działanie ognia poprawia się ze wzrostem zawartości wypełniacza opisanym przez zmianę stosunku spoiwo/wypełniacz z 1 do 1,25-1,5. Dalsze zwiększanie udziału wypełniacza w kompozycie prowadzi do pogorszenia ognioodporności. Polepszenie odporności materiału z wermikulitem na działanie ognia w porównaniu do Fendolitu MII oszacowano na 44%. Odporność wzrasta do około 50% ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do 1,5. Natomiast ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do wartości 2 odporność maleje do około 5%. Polepsze-



Rys. 2. Gęstość tworzyw cementowo-metakaolinowych z dodatkiem lekkich wypełniaczy w funkcji stosunku spoiwo/wypełniacz

Fig. 2. Variation of density of blended compounds with lightweight aggregate ratio based on a unit weight of MCB for different aggregates



Rys. 3. Wytrzymałość na ściskanie tworzyw cementowo-metakaolinowych z dodatkiem lekkich wypełniaczy w funkcji stosunku spoiwo/wypełniacz

Fig. 3. Variation of compressive strength of blended compounds with lightweight aggregate ratio based on a unit weight of MCB for different aggregates

of the blended compounds. The blended MK-cement compounds with different lightweight aggregates: Perlite as beads, Vermiculite as powder and Rockwool as fibers had the same trend for the compressive strength. The results showed that, the compressive strength of the blended compound generally decreases as increasing the lightweight aggregate content w.r.t. MCB. It was a decreasing of about 31%, 13% and 49% for the compressive strength of the blended compounds with lightweight aggregate of Perlite, Rockwool and Vermiculite respectively, as increasing the lightweight aggregate content from 1 to 2. Nevertheless, the workability of the blended MK-cement compounds was excellent and it can be applied to walls without any problems.

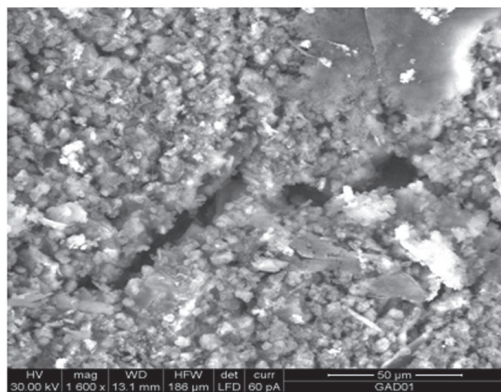
It was an improvement of the compressive strength of about 168% of blended MK-cement compound with Vermiculite lightweight ag-

nie odporności materiału z wełną mineralną na działanie ognia oszacowano na 44%. Odporność wzrasta do około 58% ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do 1,5; z uwagi na działanie sieciujące włókien. Natomiast ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do wartości 2 odporność maleje do około 5%. Polepszenie odporności materiału z perlitem na działanie ognia w porównaniu do Fendolitu MII oszacowano na 26% przy stosunku spoiwo/wypełniacz wynoszącym 1,5. Natomiast ze wzrostem stosunku spoiwo/wypełniacz do wartości 2 odporność maleje do około 5% z uwagi na osłabienie wiązań w strukturze.

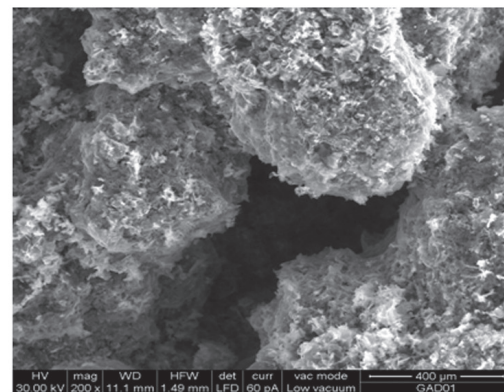
Tablica 3 / Table 3

ZMIANY TEMPERATURY W FUNKCJI CZASU PODCZAS BADAŃ OGNIODPORNOŚCI  
STANDARD TIME TEMPERATURE DATA FOR CONTROL OF FIRE SCENARIO

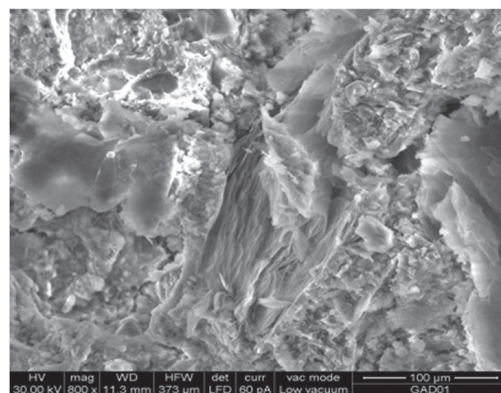
| Czas<br>Time min | Temp. °C | Czas<br>Time min | Temp. °C | Czas<br>Time min | Temp. °C | Czas<br>Time min | Temp. °C |
|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|------------------|----------|
| 0                | 20       | 45               | 892      | 90               | 978      | 150              | 1031     |
| 5                | 538      | 50               | 905      | 95               | 985      | 160              | 1038     |
| 10               | 704      | 55               | 916      | 100              | 991      | 170              | 1045     |
| 15               | 760      | 60               | 927      | 105              | 996      | 180              | 1052     |
| 20               | 795      | 65               | 937      | 110              | 1001     | 190              | 1059     |
| 25               | 821      | 70               | 946      | 115              | 1006     | 200              | 1066     |
| 30               | 843      | 75               | 955      | 120              | 1010     | 210              | 1072     |
| 35               | 862      | 80               | 963      | 130              | 1017     | 220              | 1079     |
| 40               | 878      | 85               | 971      | 140              | 1024     | 230              | 1086     |



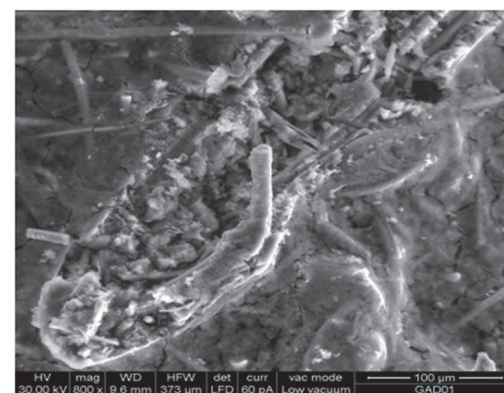
(a)



(b)



(c)



(d)

Rys. 4. SEM. (a) mikrostruktura Fendolitu MII i mikrostruktury tworzyw cementowo - metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami: perlitem (b), wermikulitem (c) i wełną mineralną (d)

Fig. 4. SEM observations of (a) Fendolite MII and blended MK-cement compound with lightweight aggregate of (b) Perlite (c) Vermiculite (d) Rockwool

#### 4. Wnioski

Opracowano nowe, oszczędne, ogniodoporne spoiwo metakaolinowo-cementowe, jak również ustalono rodzaj i zawartość kruszywa lekkiego (wypełniacza) do mieszanki betonowej z tym spoiwem. Określono gęstość, wytrzymałość na ściskanie i ogniodporność betonu. Podsumowując badania sformułowano następujące wnioski:

gregate as powder form comparing to the compressive strength of the Fendolite MII. It decreases to about 37% w.r.t. Fendolite MII, due to the bonding weaknesses when increasing the lightweight aggregate content to 2 based on a unit weight of MCB. The use of Vermiculite powder lightweight aggregate in blended MK-cement compounds generally resists the formation of micro-cracks and increases the toughness. It can be seen that when the rockwool

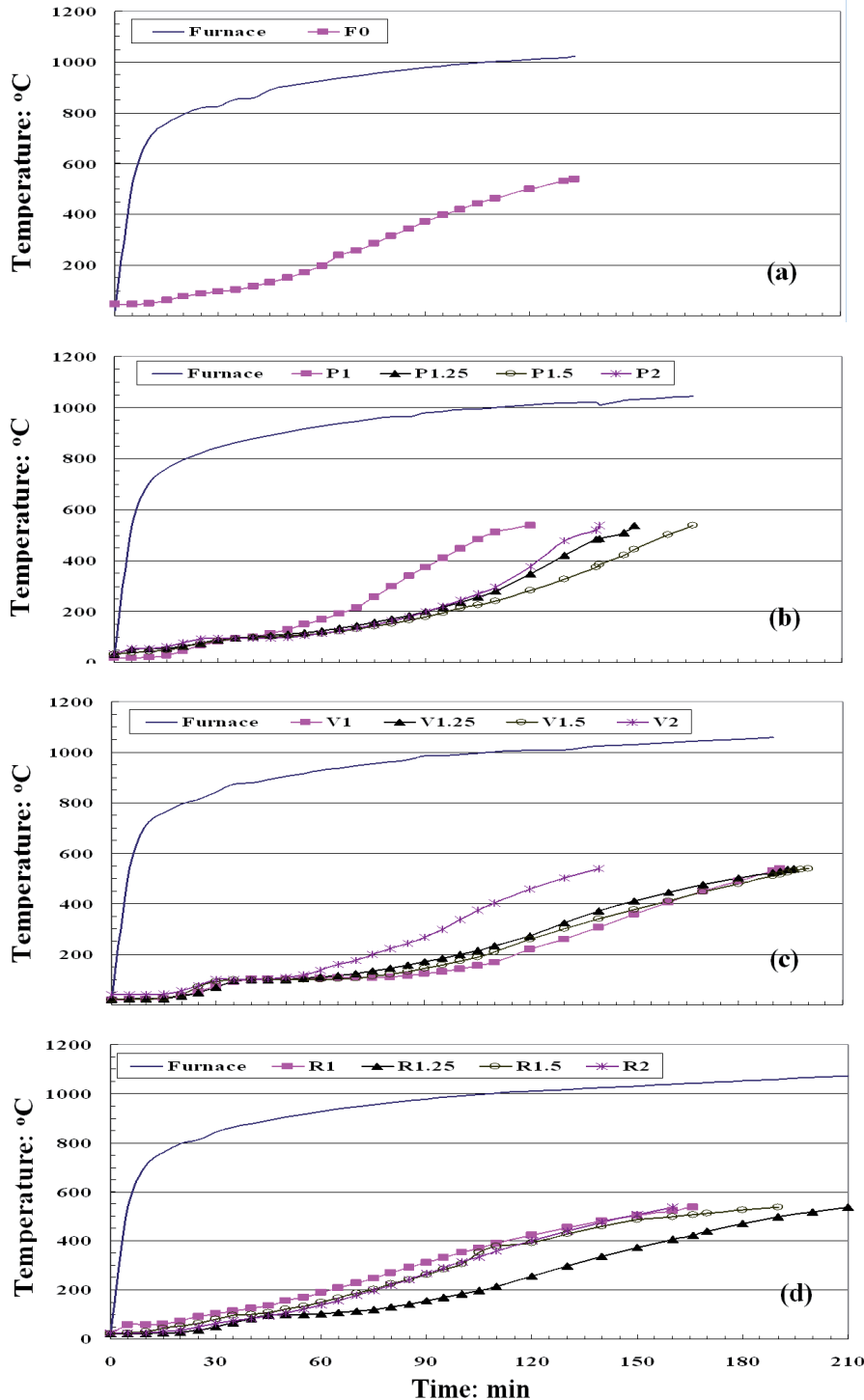
- Zastąpienie 10% masy cementu portlandzkiego przez metakaolin poprawia wytrzymałość na ściskanie w porównaniu z materiałem bez dodatku.
- Zwiększenie udziału lekkiego wypełniacza w kompozycie betonowym powoduje zmniejszenie gęstości i wytrzymałości tworzyw cementowo-metakaolinowych.
- Zastosowanie lekkiego wypełniacza w tworzywie cementowo-

fibers content is increased up to 1.25, the compressive strength of blended MK-cement compound is increased. This is due to the fact that the fibers help to bridge the micro-cracks in the matrix making it more compact. However, as the rockwool fibers content is increased from 1.25 to 2, the compressive strength of blended MK-cement compound is decreased. This is due to, at higher ratios of fiber in the blended compound, the fibers may not be

wetted properly thus causing fiber pullout to be the major cause of failure. The use of Rockwool fibers lightweight aggregate generally reinforced the blended MK-cement compound by the mechanisms of fiber bridging, and sliding. This also, resists the formation of micro-cracks and increases the toughness less than Vermiculite powder lightweight aggregate. It can also be seen that the compressive strength of blended MK-cement compound is increased when the Perlit content as beads form is increased. The addition of Perlit to the blended compound as a lightweight aggregate leads to weakness of the blended MK-cement compound bond due to its filler effect.

Figure 4 demonstrates SEM micrographs of Fendolite MII and blended MK-cement compound with lightweight aggregate of Perlite, Vermiculite, and Rockwool. It is clearly revealed that more pores can be noticed for the Perlite lightweight aggregate MK filled cement compound compared than others, and pore structure coarsening intensified. It is postulated that the pore structure coarsening can be regard as the formation of micro-cracks which should be responsible for the reduction in compressive strength. It can also be seen that the Vermiculite lightweight aggregate MK filled cement compound compared than the blank compound indicates a weak structure accompanying with a decrease in density and in conjunction leading to decrease in compressive strength. Also, it can be seen that the fibers bridging the micro-cracks and fiber pullout in the Rockwool lightweight aggregate MK filled cement compound.

Figure 5 represents the Variation of fire resistance of Fendolite MII and blended MK-cement compound with different loading ratios of lightweight aggregate of Perlite as beads form, Vermiculite as powder form, and Rockwool as fibers form, used for fireproofing protection of I-section steel specimen. The fire scenario applied as temperature elevations against time is also illustrated in Fig. 5. It was performed in compliance with ASTM Standards [2]. The exact data on temperature elevations for fire scenario



Rys. 5. Zmiany ogniodporności (a) Fendolitu MII oraz tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami: perlitem (a), wermikulitem (b) i wełną mineralną (c) zastosowanymi jako ochrona elementu stalowego

Fig. 5. Variation of fire resistance of (a) Fendolite MII and blended MK-cement compound with different loading ratios of lightweight aggregate of (b) Perlite (c) Vermiculite (d) Rockwool, used for protection of I-section steel specimen



metakaolinowym zapobiega powstawaniu mikrospekąń i poprawia odporność na działanie czynników mechanicznych. Skuteczność działania wypełniaczy można uszeregować w następujący sposób: wermikulit, wełna mineralna, perlit.

- Optymalny stosunek masy spoiwo/wypełniacz wynosi 1,25–1,5.
- Wytrzymałość na ściskanie tworzywa cementowo-metakaolinowego z lekkim wypełniaczem wermikulitowym jest o 168% większa od wytrzymałości Fendolitu MII.
- Polepszenie odporności tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami na działanie ognia w porównaniu do Fendolitu MII oszacowano odpowiednio dla wermikulitu, wełny mineralnej i perlitu na 50%, 58% i 26%.
- Stwierdzona poprawa ognioodporności tworzyw cementowo-metakaolinowych z lekkimi wypełniaczami w funkcji stosunku spoiwo/wypełniacz jest efektem właściwości termoizolacyjnych cząstek wypełniacza w połączeniu z obecnością sieci porów wygenerowanych w procesie hydratacji.

## Literatura / References

1. www.cafcointl.com, cafco international, passive fire protection, hydro-carbon, Issue 7, May 2006.
2. ASTM E119-07, Standard Test Methods for Fire Tests of Building Construction and Materials, 2007.
3. API PUBL 2218, "Fireproofing Practices in Petroleum and Petrochemical Processing Plants", 1999.
4. BS 476 part 22, "Fire tests on building materials and structures; Methods for determination of the fire resistance of non-load bearing elements of construction", 1987.
5. DIN 4102 part 3, "Fire Behavior of Building Materials and Building Components; Fire Walls and Non-load-bearing External Walls; Definitions, Requirements and Tests" 1977.
6. M. S. Morsy, S. S. Shebl, M. Abd El Gawad Saif, "Development of Perlite-Gypsum-Slag-Lime Sludge-Composite system for building application", Building Research Journal, Vol. 56, Number 1, pp. 49-58 (2008).
7. A. Mladenovic, J. S. Suput, V. Ducman, A. S. Skapin, "Alkali-silica reactivity of some frequently used lightweight aggregates", Cement and Concrete Research, Vol. 34, pp. 1809-1816 (2004).
8. X. Mo, B. Fournier, "Investigation of structural properties associated with alkali-silica reaction by means of macro- and micro-structural analysis", Materials Characterization, Vol. 58, pp. 179-189 (2007).
9. J. Zelic, D. Rusic, D. Veza, R. Krstulovic, "The role of silica fume in the kinetics and mechanisms during the early stage of cement hydration", Cement and Concrete Research, Vol. 30, Issue 10, pp. 1655 – 1662 (2000).
10. M. S. Morsy, A. M. Rashad, S. S. Shebl, "Effect of elevated temperature on compressive strength of blended cement mortar", Building Research Journal, Vol. 56, No.2–3, pp. 173-185, (2008).
11. W. Sha, "Differential scanning calorimetry study of the hydration products in Portland cement pastes with metakaolin replacement" Proc. of the Int. Conf. on Advances in Building Technology, Hong Kong, China, pp. 881-888, 4–6 Dec. 2002.
12. C. S. Poon, L. Lam, S. C. Kou, Y. L. Wong, R. Wong, "Rate of pozzolanic reaction of metakaolin in high-performance cement pastes", Cement and Concrete Research, Vol. 31, Issue 9, pp. 1301-1306 (2001).
13. H. S. Wong, H. Abdul Razak, "Efficiency of calcined kaolin and silica

was as Table 3. Fire resistance result for Fendolite MII was included for comparison purposes. The observed improvement in the fire resistances of the blended MK-cement compound with different loadings of lightweight aggregates is due to the thermal insulation properties of the lightweight aggregate particles coupled with the pores network formed during hydration.

The results showed that, the fire resistance of the blended compound generally increases as increasing the lightweight aggregate content w.r.t. MCB from 1 up to 1.25-1.5. Increasing the aggregate loading ratio anymore decreases the fire resistance of the blended compound. Using of Vermiculite, Rockwool, and Perlite respectively as lightweight aggregate for blended MK-cement compounds can be recommended as extracted from the fire resistance results. It was an improvement of the fire resistance of about 44% of blended MK-cement compound with Vermiculite lightweight aggregate based on unit fire resistance result of the Fendolit MII. The fire resistance of the blended compound increases to about 50% as increasing the lightweight aggregate content w.r.t. MCB to 1.5. It decreases to about 5%, due to the bonding weaknesses when increasing the lightweight aggregate content to 2 based on a unit weight of MCB. Also, it was an improvement of the fire resistance of about 25% of blended MK-cement compound with Rockwool lightweight aggregate. The fire resistance of the blended compound increases to about 58% as increasing the lightweight aggregate loading ratio to 1.5 due to the fibers effect in cracks bridging, followed by further decreases to about 5% due to weakening the structure as increasing the lightweight aggregate loading ratio to 2. The fire resistance of blended MK-cement compound with Perlite lightweight aggregate based on unit fire resistance result of the Fendolit MII increases to about 26% as increasing the lightweight aggregate content w.r.t. MCB to 1.5. It decreases to about 5%, due to the bonding weaknesses when increasing the lightweight aggregate content to 2 based on a unit weight of MCB.

## 4. Conclusion

New economic and efficient premixed blended metakaolin-cementitious fireproofing compounds were development. An optimization of the type and loading ratio of the lightweight aggregate relevant to the building industry were made. The density, compressive strength, and fire resistance were evaluated. The main conclusions derived from the current study can be summarized as follows:

- The replacement of Ordinary Portland cement by 10% MK improves the compressive strength of blended compound compared to the blank compound.
- Loading of lightweight aggregate based on a unit weight of MCB, decreases the density and the compressive strength of blended MK-cement compounds.
- The use of lightweight aggregate in blended MK-cement compounds resists the formation of micro-cracks and increases the toughness. The lightweight aggregates can be classified for preferring priority as vermiculite, rockwool, and perlit respectively.

fume as cement replacement material for strength performance", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, Issue 4, pp. 696-702 (2005).

14.F. Lagier, K. E. Kurtis, "Influence of Portland cement composition on early age reactions with metakaolin", *Cement and Concrete Research*, Vol. 37, Issue 10, pp. 1411-1417 (2007).

15.M. S. Morsy, S. S. Shebl, "Effect of Silica Fume and Metakaoline Pozzolana on the Performance of Blended Cement Pastes against Fire", *Ceramics Silikaty*, Vol. 51, No. 1, pp. 40-44 (2007).

16.A. K. Parande, B. R. Babu, M. A. Karthik, K. K. D. Kumar, N. Palaniswamy, "Study on strength and corrosion performance for steel embedded in metakaolin blended concrete/mortar", *Construction and Building Materials*, Vol. 22, Issue 3, pp. 127-134 (2008).

17.G. F. Peng, Z. S. Huang, "Change in microstructure of hardened cement paste subjected to elevated temperatures", *Construction and Building Materials*, Vol. 22, Issue 4, pp. 593-599, (2008).

18.Y. N. Chan, G. F. Peng, and M. Anson, "fire behavior of high performance concrete made with silica fume at various moisture content", *ACI material journal*, Vol. 96, pp. 405-409 (1999).

- The optimum loading ratio of the lightweight aggregate is 1.25-1.5 based on a unit weight of MCB.
- An improvement of the compressive strength of about 168% of blended MK-cement compound with Vermiculite lightweight aggregate as powder form based on the unit compressive strength of the Fendolit MII had been occurred.
- An improvement of the fire resistance of about 50%, 58%, and 26% of blended MK-cement compound with Vermiculite, Rock-wool, and Perlite lightweight aggregate respectively, based on unit fire resistance result of the Fendolit MII had been occurred.
- The observed improvement in the fire resistances of the blended MK-cement compound with different loadings of lightweight aggregates is due to the thermal insulation properties of the lightweight aggregate particles coupled with the pores network formed during hydration.