

Zmiany mikrostruktury i właściwości resztkowe kompozytów cementowych zbrojonych włóknami poddanych działaniu wysokich temperatur

Microstructural changes and residual properties of fiber reinforced cement composites exposed to elevated temperatures

1. Wstęp

Zbrojone włóknami kompozyty cementowe (FRC) stosowane są od szeregu dziesięcioleci w szerokim zakresie rozwiązań technicznych w związku z ich wyższą wytrzymałością na rozciąganie, ograniczone rysy skurczowe, odporność na pękanie oraz odporność na udar w porównaniu z konwencjonalnymi kompozytami cementowymi. Włókna szklane stalowe, węglowe i polipropylenowe są szeroko stosowane w FRC (1-7); lecz także korzystne dla zrównoważonego rozwoju włókna roślinne są przedmiotem badań (8, 9). Zachowanie się FRC w wysokich temperaturach jest ważne z uwagi na ich stosowanie w tych warunkach lub ze względu na niezawodność w przypadku zagrożenia ogniowego. Ponieważ zbrojone włóknami kompozyty cementowe należą do układów wieloskładnikowych to ich reakcja na obciążenie termiczne zależy od zachowania poszczególnych składników (cementu, włókien, kruszywa) i na ich współdziałaniu.

Zniszczenie betonu w wysokich temperaturach wyjaśnia się zwykle stopniową dehydratacją C-S-H, uwodnionych glinianów wapniowych i portlandytu (10) oraz przez termo-mechaniczne działanie między składnikami betonu. Chan i in. (11) porównywali wpływ obciążenia termicznego na resztkową wytrzymałość i układ porów betonu zwykłego i o wysokich wytrzymałościach. Zmniejszenie wytrzymałości w obu rodzajach betonu wyjaśniano przez rozrost ziarn. Fu i in. (12) analizowali zależność pomiędzy spękaniami wywołanymi termicznie w kompozytach cementowych i warunkach obciążenia cieplnego. Nowe spojrzenie na ten problem przedstawił DeJong i Ulm (13); wyjaśnili oni zniszczenie termiczne kompozytów cementowych skurczem cząstek hydratów, zachodzących od 200°C, które powodują zmniejszenie gęstości upakowania i w konsekwencji utratą sztywności przez materiał.

Odłupywanie się zewnętrznych warstw stanowi ważne zjawisko związane z termiczną degradacją kompozytów cementowych (14). Powszechnie przyjęty mechanizm powstawania termicznych odprysków zakłada, że są one spowodowane pękaniem termicznym

1. Introduction

The fiber reinforced cement based composites (FRC) are used for several decades in wide range of technical applications due to their higher tensile strength, reduced shrinkage cracking, fracture toughness and impact resistance compared to conventional cement composites. Glass, steel, carbon or polypropylene fibers are widely used in FRC (1-7); but also sustainable vegetable fibers are under study (8, 9). The behavior of FRC under the high temperature load is of importance because of their utilization in high-temperature conditions or structures reliability in case of fire attack. Since the fiber reinforced cement based composites are multicomponent systems the reaction on thermal load depends on the individual behavior of its components (cement binder, fibers, aggregates) and on their synergies.

Conventionally the concrete thermal degradation is explained by gradual dehydration of C-S-H, calcium aluminate hydrates and portlandite (10) and/or by thermomechanical actions between the concrete components. Chan et al. (11) compared the effect of thermal load on residual strength and pore system of normal and high-strength concrete. The strength reduction was explained in both types of concrete by coarsening effect. Fu et al. (12) analyzed the relationship between thermally induced cracks in cement based materials and the thermal load conditions. A new insight to this problem brought DeJong and Ulm (13); they explained the thermal degradation of cement based materials by shrinkage of hydrate particles taking place from 200 °C which caused the reduction of packing density and consequent loss of the material's stiffness.

Spalling is an important phenomenon related to thermal degradation of cement based materials (14). In the commonly adopted explanation of mechanisms of thermal spalling, thermal cracking and pore pressure increase are believed to be responsible (15-17). The reinforcement by polymer fibers (polypropylene, in particular) is widely used and further studied as the spalling prevention by means of increasing concrete permeability in case of thermal load (18, 19).

i wzrostem ciśnienia pary wodnej w kapilarach (15-17). Zbrojenie za pomocą włókien polimerowych, w szczególności polipropylenowych jest szeroko stosowane i badane w dalszym ciągu jako metoda zapobiegająca odłupywaniu się warstw zewnętrznych poprzez zwiększenie przepuszczalności betonu poddanego obciążeniu termicznemu (18, 19).

Termiczna degradacja kruszyw zależy od ich składu mineralnego. Bogate w węglany kruszywa (wapień, margiel) ulegają rozkładowi już od około 900°C (20). Kruszywa krzemionkowe są bardziej trwałe chemicznie, jednak ulegają przemianie polimorficznej powodującej wzrost objętości, co zmniejsza adhezję pomiędzy kruszywem i spoiwem i zwiększa przepuszczalność kompozytu (21). Termiczne zniszczenie włókien zbrojących zależy od ich składu chemicznego. Syntetyczne i naturalne włókna organiczne są mniej trwałe termicznie; bardziej odporne w podwyższonych temperaturach są włókna węglowe i szklane.

Przedstawiona praca opisuje i porównuje wywołane wysoką temperaturą zmiany mikrostrukturalne kompozytów cementowych wytwarzanych różnymi technologiami, uzyskanymi z różnych rodzajów kruszyw i zbrojonych różnymi rodzajami włókien. Zbadanie zależności zmian mikrostruktury od resztkowych właściwości mechanicznych i wilgotnościowych jest drugim głównym celem.

2. Doświadczenia

2.1. Materiały

W laboratoriach VUSTAH w Brnie przygotowano cztery rodzaje kompozytów cementowych zbrojonych włóknami (tablica 1). Różniły się one rodzajem kruszyw (piasek krzemionkowy, piasek kwarcowy i wollastonit) i rodzajem włókien zbrojących. Kompozyt GQ z kruszywa kwarcowego i włókien szklanych miał zbrojenie odporne na alkalia włókien szklanych (długość 12 mm) i małą ilość włókien polipropylenowych (30 mm) oraz piasek krzemionkowy (frakcja 0-1 mm) stosowany jako kruszywo. Następny kompozyt PQ był zbrojony dwoma rodzajami włókien polialkoholowo winylowymi (PVA); były to: Kuralon RECS 100/12 mm i dodano go 1,5% oraz Kuralon RECS 7/6 mm, którego dodano 0,3 %; piasek krzemionkowy i kruszony kwarc (0-40 µm) zastosowano jako kruszywo. Ten kompozyt oznaczono PQ. Kompozyt (CQW) zawierał włókna węglowe, kwarc kruszony (17% frakcji 0-40 µm) i wollastonit jako kruszywa. Kompozyt (AQW) zawierał także jako kruszywo kwarc i wollastonit i jako zbrojenie włókna aramidowe o długości 1,5 i 6 mm oba po 2%.

Badane kompozyty można podzielić na dwie grupy w oparciu o technologię ich wytwarzania. GQ i PQ otrzymano stosując mieszalnik próżniowy aby uzyskać niski w/c. Zawierały one kruszywo kwarcowe o małej ilości skaleni pochodzących z naturalnego piasku. CQW i AQW były poddane autoklawizacji i mają większy w/c. Oprócz kwarcu zawierają one także kruszywo wollastonitowe.

Doświadczenie przeprowadzono na próbkach odniesienia i na próbkach wstępnie ogrzanych do 600, 800 i 1000°C. To wstęp-

The thermal degradation of aggregates depends on their mineralogical composition. Carbonate-rich aggregates (limestone, marl) decompose chemically from about 900 °C (20). Siliceous aggregates are chemically more stable but their thermally induced crystallographic (i.e., volumetric) changes reduce the adhesion between aggregates and binder, and consequently the materials permeability increases (21). The thermal degradation of reinforcing fibers depends on their chemical nature. Synthetic and natural organic fibers are thermally less stable; more resistant to elevated temperatures are carbon and glass fibers.

The present paper aims to describe and compare high-temperature induced microstructural changes of cement based composites produced by different technologies, using different types of aggregates and reinforced by various types of fibers. The investigation of relations of changes in microstructure to residual mechanical and hydric properties is the second main target.

2. Experimental

2.1. Materials

Four types of fiber reinforced cement based composites (Table 1) were prepared in the laboratories of VUSTAH Brno. They differed in type of aggregates (siliceous sand, quartz sand and/or wollastonite) and type of reinforcement fibers. Composite GQ

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BADANYCH KOMPOZYTÓW W % MAS. W SUCHEJ MIESZANCE
COMPOSITION OF STUDIED COMPOSITES IN % BY MASS OF DRY MIXTURE

	GQ	PQ	CQW	AQW
Cement	54	54	40	36
Pył krzemionkowy Microsilica	3	2.8	2	4
Kruszywo / Aggregates				
Piasek Sand 0-1 mm	40	27		17
Kruszony kwarc Crushed quartz 0-40 µm		13.3	17	
Wollastonit/Wollas- tonite			40	39
Włókna / Fibers				
Szklane/Glass	2.7			
Polipropylenowe/PP	0.3			
Polialkoholowo- winyłowe PVA		1.8		
Węglowe/Carbon			1	
Aramidowe/Aramid				4
Superplastyfikatora Superplasticizer		1.1		
w/c	0.33	0.32	0.85	0.9

ne ogrzanie przebiegało w następujący sposób: próbki poddano stopniowemu wzrostowi temperatury aż do osiągnięcia jej maksymalnej wartości w ciągu dwóch godzin, a następnie wygrzewanie w tej temperaturze przez następne dwie godziny i wolno chłodzone. Wszystkie próbki wysuszono uprzednio w 110°C przed każdym pomiarem, stąd próbki odniesienia (0) można traktować jako obciążone termicznie w 110°C.

2.2. Metody

2.2.1. Skład mineralny

Skład mineralny badano za pomocą rentgenografii. Stosowano aparat PANalytical X'Pert PRO i promieniowanie Co K α , przy napięciu 40 kV i natężeniu 30 mA oraz wielkanałowy detektor wraz ze szczeliną antyrozpraszającą. Rentgenogramy obejmowały zakres od 10 do 100° 2 Θ , skok wynosił 0,0167° i 1000 s, pomiar intensywności na każdy skok. Pomiar wykonywano w geometrii Bragg-Brentano. Wiązka padająca promieniowania była kształtowana szczeliną kolimującą – sollerem (0,02 rad), szczeliną wejściową (0,5°), szczeliną antyrozproszeniową (1°), a także maską (10 mm). Wiązka ugięta przechodziła kolejno przez szczelinę antyrozproszeniową (5,5 mm), soller (0,02 rad) oraz filtr β (Fe). Do wykonania analizy ilościowej wykorzystano oprogramowanie HighScore Plus (PANalytical, Holandia, wersja 3.0.1), oprogramowanie Diffrac-Plus (Bruker AXS, Niemcy, wersja 8.0) i bazę danych JCPDS PDF-2 (22).

Analizę ilościową wykonano za pomocą Diffrac-Plus Topas (Bruker AXS, wersja 4.2) z użyciem modeli strukturalnych z ICSD bazy danych (23). Ten program pozwala na oszacowanie udziału masy faz krystalicznych za pomocą udoskonalonego modelu Rietvelde. Oszacowano także udział faz bezpostaciowych, w tym celu zastosowano ZnO (Sigma Aldrich prażony w 700°C 3 godziny) jako wzorzec wewnętrzny. 10% mas. tego wewnętrznego wzorca mieszano z 90% próbki za pomocą młynka mikronizującego McCrone'a, wyposażonego w agatowe elementy mielące. Próbkę w formie zawiesiny w czystym etanolu rozdrabniano 10 minut i po wyjęciu z komory mielącej suszono przed poddaniem analizie.

2.2.2. Podstawowe właściwości fizyczne i mikrostruktura

Całkowitą porowatość kompozytów oznaczano wykorzystując gęstość właściwą i gęstość nasypową. Gęstość mierzono za pomocą piknometru helowego (Piknometr ATC, Porotec). Natomiast gęstość nasypową obliczano w oparciu o zmierzoną masę i znaną objętość kostki sześcienniej.

Zmiany mikrostruktury badano za pomocą porozymetrii rtęciowej (MIP; Pascal 140+440, Thermo Electron) i w oparciu o adsorpcję azotu (NAP; Sorptomatic 1990, Thermo). Porozymetrię rtęciową stosowano do oznaczenia rozkładu wymiarowego porów. Napięcie powierzchniowe rtęci przyjęto równe 480 mN m⁻¹, a kąt zwilżania 130°. Stosowany porozymetr pozwalał na pomiar porów mniejszy od 100 μ m, w związku z tym objętość większych porów oszacowano jako różnicę całkowitej objętości porów (obliczoną z gęstości i gęstości nasypowej) i objętości porów zmierzonych porozyme-

(glass fibers, quartz aggregates) was reinforced by alkali proof glass fibers (length 12 mm) and by small amount of polypropylene fibers (30 mm), the siliceous sand (fraction 0-1 mm) was used as aggregates. Composite PQ (PVA, quartz) was reinforced by two kinds of polyvinylalcohol (PVA) fibers (Kuralon RECS 100/12 mm 1.5 %, Kuralon RECS 7/6 mm 0.3%); siliceous sand and crushed quartz (0-40 μ m) were used as aggregates. Composite CQW (carbon, quartz, wollastonite) contained both quartz (17% of crushed quartz 0-40 μ m) and wollastonite aggregates, it was reinforced by carbon fibers. Composite AQW (aramid, quartz, wollastonite) contained both quartz and wollastonite aggregates as well, it was reinforced by aramid fibers of 1.5 and 6 mm in length (2 and 2%).

The studied composites could be divided into two groups according to their production technology. GQ and PQ were prepared using a vacuum mixer to obtain low w/c. They contained quartz aggregates with minor amount of various feldspars coming from natural sand. CQW and AQW were subjected to an autoclaving procedure, thus they had higher w/c. Besides crushed quartz they contained also wollastonite aggregates.

Experiments were performed with samples in the reference state and with samples pre-heated at 600, 800 and 1000°C. The pre-heating procedure was as follows: the specimens were exposed to gradual temperature increase up to the given temperature during two hours, then left for next 2 hours at the given temperature and then slowly cooled down. All the specimens were dried at 110°C before each measurement, hence the reference (R) samples could be considered loaded at 110°C.

2.2. Methods

2.2.1. Mineralogical composition

Mineralogical composition was examined by X-ray powder diffraction (XRD). Diffraction patterns were collected with a PANalytical X'Pert PRO diffractometer equipped with a conventional X-ray tube (Co K α radiation, 40 kV, 30 mA, line focus) and a multichannel detector X'Celerator with an anti-scatter shield. X-ray patterns were measured in the range of 10 to 100° 2 Θ with step of 0.0167° and 1000 s counting per step.

In this case we used conventional Bragg-Brentano geometry with 0.02 rad Soller slit, 0.5° divergence slit, 1° anti-scatter slit, and 10 mm mask in the incident beam, 5.5 mm anti-scatter slit, 0.02 rad Soller slit and Fe beta-filter in the diffracted beam. Qualitative analysis was performed with the HighScorePlus software package (PANalytical, The Netherlands, version 3.0.1), Diffrac-Plus software package (Bruker AXS, Germany, version 8.0) and JCPDS PDF-2 database (22).

For quantitative analysis of XRD patterns we used Diffrac-Plus Topas (Bruker AXS, Germany, version 4.2) with structural models based on ICSD database (23). This program permits to estimate the weight fractions of crystalline phases by means of Rietveld refinement procedure. Amorphous content was also estimated. For that analysis we used ZnO (Sigma, Aldrich, fired at 700°C for

trem rtęciowym. Adsorpcja azotu służyła do pomiaru powierzchni właściwej metodą BET.

2.2.3. Właściwości resztkowe

Zmierzono wytrzymałość na zginanie za pomocą maszyny MTS Alliance RT 30 na próbkach o wymiarach 160 x 40 x 40 mm i służyła ona do charakterystyki właściwości mechanicznych kompozytów. Pozorna dyfuzyjność wilgoci κ_a ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) charakteryzująca właściwości transportowe wody, które są blisko związane z trwałością, badano stosując oznaczenie sorpcji (24, 25). Próbki o wymiarach 40 mm x 40 mm x 20 mm wycinano z beleczek. Wyznaczano zawartość wody w próbkach w stosunku do powierzchni ich przekroju poprzecznego I (kg m^{-2}) jako funkcję pierwiastka kwadratowego z czasu (równanie 1). Nachylenie liniowej części tej zależności to jest współczynnik absorpcji wody A , wykorzystywano do obliczenia κ_a (równanie 2):

$$I = At^{1/2} \quad [1]$$

$$\kappa_a = \left(\frac{A}{w_{sat}} \right)^2 \quad [2]$$

gdzie: w_{sat} – zawartość wody w stanie nasycenia, kg m^{-3}

3. Wyniki i dyskusja

3.1. Skład mineralny

Badano skład mineralny kompozytów GQ i CQW, które należały do dwóch różnych grup; GQ zawierał krzemionkowy piasek jako kruszywo i został przygotowany za pomocą mieszalnika próżniowego, a CQW przygotowano z kruszywa kwarcowego oraz wollastonitowego i poddawano autoklawizacji.

Kompozyt GQ w stanie odniesienia (to jest wygrzewany w 110°C) zawierał, poza kruszywem kwarcowym, bezpostaciowe i mikrokryształiczne składniki odpowiadające produktom hydratacji cementu (C-S-H, uwodnione gliniany wapniowe i portlandyt) oraz włókna szklane. Stwierdzono także larnit ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Zmiany zawartości głównych faz w zależności od temperatury pokazano na rysunku 1. Udział fazy bezpostaciowej ulegał zmniejszeniu, natomiast zawartość larnitu, przedstawiciela odwodnionych krzemianów wapnia wzrastała podczas ogrzewania. Pozostałe składniki do 100% stanowiły fazy uboczne pochodzące z kruszywa krzemionkowego (anortyt, mikroklin) i kalcyt. Podobnych zmian można było oczekiwać także w przypadku kompozytu PWA, w związku z podobnym składem tego kompozytu.

Wyniki przedstawione na rysunku 1 są jakościowo zgodne z ustaleniami Castellote'a i in. (26), którzy badali skład fazowy prażonego zaczynu cementowego za pomocą dyfrakcji neutronów. Oprócz larnitu, jako produktu rozkładu, stwierdzili oni także wzrost CaO powyżej 500°C, którzy niewątpliwie występuje także w kompozycie GQ, prawdopodobnie w formie bezpostaciowej.

3 hours) as an internal standard. 10 wt.% of this internal standard were mixed together with 90% of the sample using the McCrone micronizing mill equipped with agate milling bodies. 8 ml of pure ethanol were added to form the suspension. Suspensions were milled for 10 minutes, removed from milling jar and dried before analyzing as described above.

2.2.2. Basic physical properties and microstructure

The total porosity of studied composites was determined by means of the matrix density and bulk density. The matrix density was determined by helium pycnometry (Pycnomatic ATC, Porotec). The bulk density was obtained by weighing and measuring the dimensions of prismatic specimens.

The microstructural changes were investigated by mercury intrusion porosimetry (MIP; Pascal 140+440, Thermo Electron) and nitrogen adsorption porosimetry (NAP; Sorptomatic 1990, Thermo). MIP was used for the determination of pore size distribution. The surface tension of mercury was assumed to be 480 mN m^{-1} and contact angle 130°. MIP in the applied experimental setup indicated just pores of diameter smaller than 100 μm ; hence the volume of the larger pores was approximated as the difference of the total pore volume (obtained from bulk and matrix density) and the pore volume indicated by MIP. NAP was applied for the measurement of the specific surface area using the BET method.

2.2.3. Residual properties

The bending strength as a representative of mechanical properties of the composites was measured by MTS Alliance RT 30 device at prismatic specimens 160 mm x 40 mm x 40 mm. The apparent moisture diffusivity κ_a ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$) characterizing the water transport properties, which are closely related to durability, was determined by a sorptivity experiment (24, 25). The samples were cut from the standard prisms; their sizes were 40 mm x 40 mm x 20 mm. The content of water in sample with respect to the sample cross section area I (kg m^{-2}) was plotted as function of the square root of time (Eq. 1). The slope of the linear part of this dependence, i.e., the water absorption coefficient A , was used for calculation of κ_a (Eq. 2) where w_{sat} is the saturated water content (kg m^{-3}),

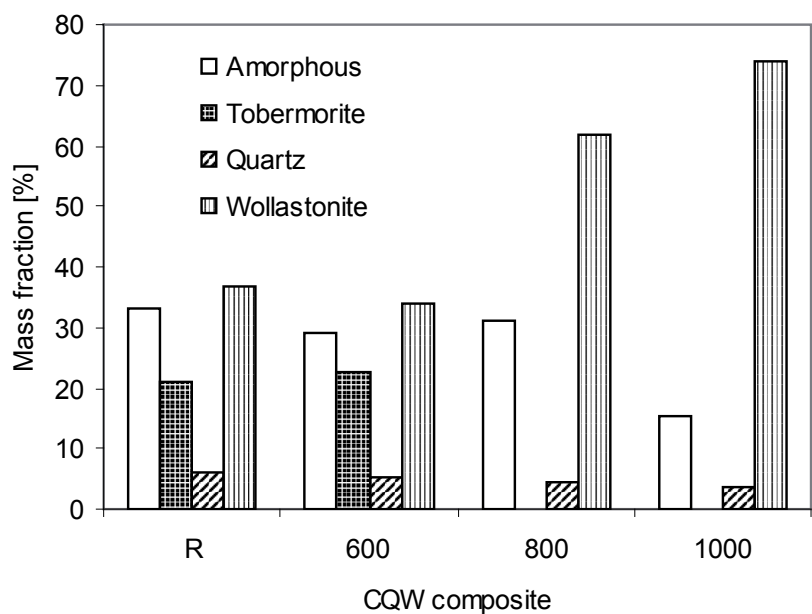
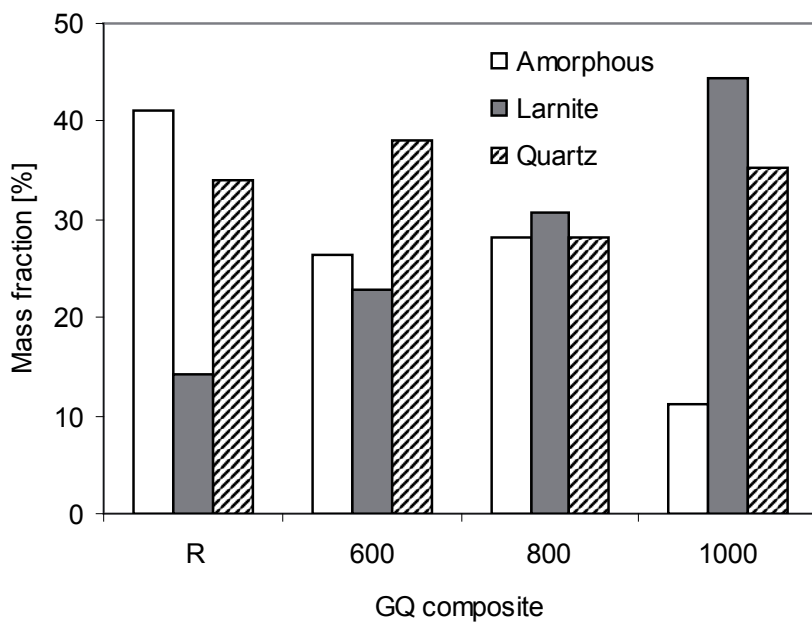
$$I = At^{1/2} \quad [1]$$

$$\kappa_a = \left(\frac{A}{w_{sat}} \right)^2 \quad [2]$$

3. Results and discussion

3.1. Mineralogical composition

The mineralogical composition was analyzed for GQ and CQW representing the two different groups of composites; GQ with siliceous sand aggregates (prepared using vacuum mixer) and autoclaved CQW with quartz and wollastonite aggregates.



Rys. 1. Zawartość poszczególnych faz w kompozytach GQ i CQW, oznaczona rentgenograficznie

Fig. 1. Content of particular phases in GQ and CQW examined by XRD

Autoklawizowany kompozyt CQW zawierał kwarc i wollastonit ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) jako kruszywo. Substancje bezpostaciowe i krystaliczny tobermorit ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) były produktami hydratacji powstałymi w warunkach hydrotermalnych w trakcie autoklawizacji (rysunek 1); większość pokruszonego kwarcu także wzięło udział w reakcjach hydrotermalnych. Zawartość faz bezpostaciowych była prawie stała aż do 800°C , a następnie malała. Zawartość tobermoritu nie ulegała zmianom w próbkach prażonych w 600°C ; w wyższych temperaturach (to znaczy pomiędzy 600°C a 800°C) jego zawartość spadała do zera, natomiast udział wollastonitu wzrastał. Podobne zmiany można było założyć także dla autoklawizowanego kompozytu AQW.

The GQ composite in the reference state (i.e., heated up to 110°C) contained (besides quartz aggregates) amorphous (and microcrystalline) fraction corresponding to the cement hydration products (CSH, CAH, portlandite) and reinforcing glass fibers. Larnite phase (non-hydrated $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) was identified as well. The evolution of major phase content upon pre-heating temperature is illustrated in Fig. 1. The content of amorphous fraction decreased while the content of larnite as representative of dehydrated calcium silicates increased during the thermal loading. The rest to 100% was formed by minor components of siliceous aggregates (anorthite, microcline) and calcite. Similar behavior could be expected for PQ as well, due to the similar nature of this composite.

The results presented in Fig. 1 are in a qualitative agreement with the findings of Castellote et al. (26) who studied phase composition of heated cement paste by neutron diffraction. Besides larnite as decomposition product they observed also CaO increase above 500°C which is without any doubt present also in GQ but probably in amorphous form.

The autoclaved composite CQW contained quartz and wollastonite ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) aggregates. Amorphous substances and crystalline tobermorite ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) were the hydration products arisen under hydrothermal conditions of the autoclaving procedure (Fig. 1); most of the crushed quartz apparently took part in the hydrothermal reaction. The content of amorphous fraction was nearly constant till 800°C and then decreased. Tobermorite remained unaffected in sample heated at 600°C ; at higher temperatures (i.e., between 600 and 800°C) it disappeared while the wollastonite content increased. Similar behavior could be assumed for autoclaved composite AQW as well.

The behavior of natural tobermorite exposed at high temperatures was studied by Maeshima et al. (27) using TG-DTA. They found that its dehydration was gradual (started at 105°C) and at 847°C the tobermorite was converted to wollastonite and silica. In another study, Yanagisawa et al. (28) reported the transition temperature of tobermorite to wollastonite of about 820°C . In the experiment presented in this paper, the transition of tobermorite to wollastonite was probably supported by the presence of wollastonite aggregates which acted as nucleation sites for this phase and accelerating the decomposition of tobermorite; the reaction thus could take place at lower temperature. The conversion of tobermorite to wollastonite could also be verified by simple calculation. When one takes into account the phase composition achieved by XRD of unloaded CQW, assumes bound water content in the amorphous phase to be about 40% and stoichiometric decomposition of tobermorite to wollastonite, silica and water, the mass percentage of wollastonite

Tablica 2 / Table 2

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE KOMPOZYTÓW PODDANYCH DZIAŁANIU TEMPERATURY

BASIC PHYSICAL PROPERTIES OF THERMALLY LOADED COMPOSITES

Material Material	Gęstość Matrix density	Gęstość nasypowa Bulk density	Porowatość Porosity
	g cm ⁻³	g cm ⁻³	%
GQ R	2.565	2.00	22.0
GQ 600	2.736	1.97	28.0
GQ 800	2.948	1.85	37.2
GQ 1000	2.997	1.82	39.3
PQ R	2.464	1.95	20.9
PQ 600	2.731	1.89	30.8
PQ 800	2.931	1.80	38.6
PQ 1000	2.945	1.76	40.2
CQW R	2.531	1.45	42.7
CQW 600	2.575	1.49	42.1
CQW 800	2.867	1.42	50.5
CQW 1000	2.944	1.35	54.1
AQW R	2.421	1.30	46.3
AQW 600	2.607	1.30	50.1
AQW 800	2.944	1.36	53.8
AQW 1000	2.944	1.31	55.5

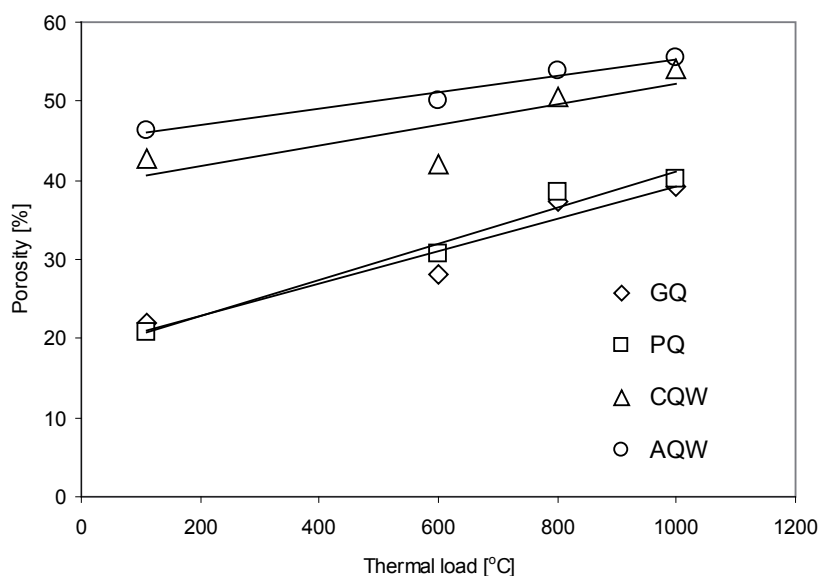
Zachowanie naturalnego tobermorytu poddanego działaniu wysokich temperatur badań Maeshima i in. (27) stosując termiczną analizę TG-DTA. Stwierdzili oni, że jego hydratacja przebiega stopniowo (rozpoczynając się w 105°C) i w 847°C tobermoryt uległ przemianę w wollastonit i krzemionkę. W innej pracy Yanagisawa i in. (28) ustalili, że temperatura przemiany tobermorytu w wollastonit wynosi 820°C. Doświadczenia opisane w tej pracy wydają się wskazywać na przyspieszenie przemiany tobermorytu w wollastonit w obecności kruszywa wollastonitowego, który odgrywał rolę centrów nukleacji krystalizacji tej fazy. W związku z tym, reakcja mogła zachodzić w niższej temperaturze. Przemianę tobermorytu w wollastonit można potwierdzić prostym obliczeniem. Jeżeli weźmie się pod uwagę oznaczony rentgenograficznie skład fazowy nie podgrzewanego CQW i założy, że woda związana przez fazy bezpostaciowe wynosiła 40% i był to stechiometryczny rozkład tobermorytu z utworzeniem wollastonitu i wody, to zawartość wollastonitu w kompozycie CQW prażonego w 800°C powinna wynosić 65%. Jest to stosunkowo bliskie oszacowanej na podstawie badań rentgenograficznych, które dały 62%. Nadmiarowa krzemionka powstała z przemiany tobermorytu w wollastonit mogła początkowo (po podgrzaniu do 800°C) przejść do frakcji amorficznej, a następnie po podgrzaniu do 1000°C mogła reagować z bezpostaciowym CaO

in CQW composite exposed to 800°C should be 65% which is relatively close to the value estimated by XRD (62%). The excess silica resulting from the decomposition of tobermorite to wollastonite could at first (after heating to 800°C) fall into the amorphous fraction, then (after heating to 1000°C) it might possibly react with CaO in amorphous form and crystallize as new wollastonite. This could explain the difference in the content of wollastonite in CQW specimens heated to 800°C and 1000°C.

3.2. Basic physical properties and microstructure

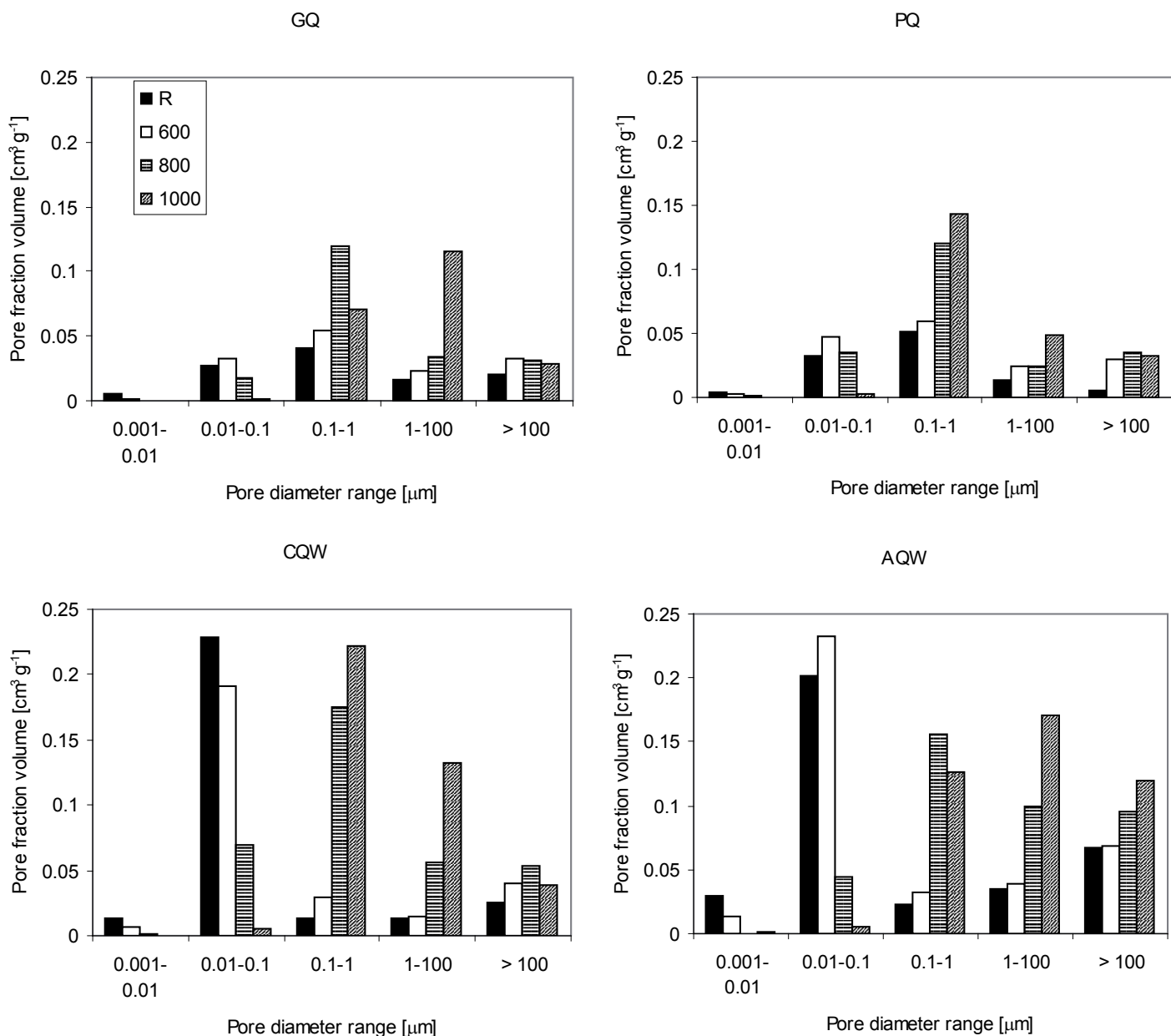
The basic physical properties are summarized in Table 2. The matrix density of all analyzed fiber reinforced cement composites increased upon the thermal load. This was in a good agreement with the mineralogical composition measured by XRD (Fig. 1). In the case of GQ and PQ the increasing load temperature led to a substantial increase of the amount of larnite (from 14 to 45% by mass) with the density of 3.28 g cm⁻³ at the expense of CSH, CAH and portlandite which had the density much lower (for portlandite it was 2.23 g cm⁻³). The amount of quartz with 2.62 g cm⁻³ was relatively stable in the range of 20-1000°C, around 30%. Thus, the matrix density of 2.9-3.0 g cm⁻³ being somewhere between the density of larnite and quartz which was determined for GQ and PQ after heating to 800-1000°C was adequate to the mineralogical changes. In CQW and AQW the thermal load led to an increase of the amount of wollastonite (from 38 to 73% by mass) with the density of 2.86-3.09 g cm⁻³ at the expense of tobermorite having 2.43 g cm⁻³. The matrix density of CQW and AQW after heating to 800-1000°C was about 2.90 g cm⁻³ which was, once again, a reasonable agreement.

The bulk density of all materials decreased with thermal load, except for the AQW composite where it remained constant. Together with the changes in matrix density described above it resulted to increase in total porosity with temperature (Fig. 2); the slopes of



Rys. 2. Całkowita porowatość kompozytów cementowych zbrojonych włóknami po poddaniu działaniu temperatury

Fig. 2. Total porosity of fiber reinforced cement composites upon thermal load



Rys. 3. Rozkład wymiarowy porów w kompozytach cementowych zbrojonych włóknami w funkcji temperatury, której działaniu zostały poddane

Fig. 3. Distribution of pore size in fiber reinforced cement composites as a function of the thermal load

z utworzeniem wollastonitu. Może to wyjaśniać różnicę w zawartości wollastonitu w próbkach CQW prażonych w 800°C i 1000°C.

3.2. Podstawowe właściwości fizyczne i mikrostruktura

Podstawowe właściwości fizyczne są zebrane w tabelicy 2. Gęstość wszystkich zbrojonych włóknami kompozytów cementowych wzrastała z obciążeniem cieplnym. Było to zgodne ze składem mineralnym zbadanym rentgenograficznie (rysunek 1). W przypadku GQ i PQ wzrost temperatury spowodował znaczne zwiększenie zawartości larnitu (z 14% do 45% mas.) o gęstości 3,28 g cm⁻³ kosztem C-S-H i uwodnionych glinianów wapniowych oraz portlandytu, które mają znacznie mniejszą gęstość (w przypadku portlandytu 2,23 g cm⁻³). Zawartość kwarcu o gęstości 2,62 g cm⁻³ utrzymywała się na stosunkowo stałym poziomie w zakresie 20-1000°C, to znaczy około 30%. Tak więc gęstość matrycy w zakresie 2,9-3,0 g cm⁻³ pozostająca pomiędzy gęstością larnitu a kwarcu, który

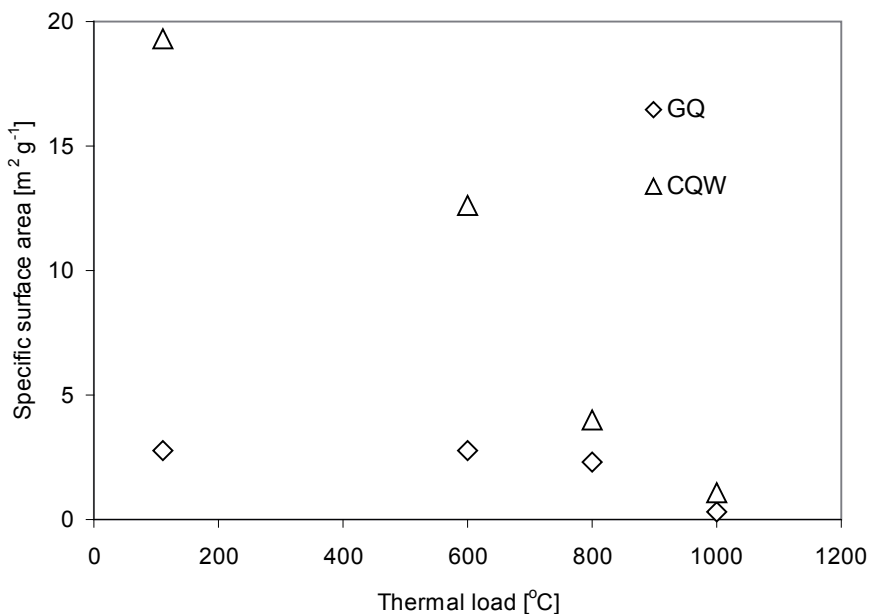
these dependences were roughly the same regardless of the type of present fibers. The only exception was carbon fiber reinforced CQW where any change in total porosity was not observed between reference state and 600°C. The porosity of autoclaved composites was higher, in general, which was to be expected, taking into account the technological procedure.

The pore size analysis by MIP (Fig. 3) revealed that in the unloaded reference state the autoclaved composites CQW and AQW contained very high amount of gel pores (0.001-0.1 μm) while presence of this fraction in GQ and PQ was much smaller. It was caused by different structure of autoclaved composites where fine structure of tobermorite was present. The thermal load caused diminishing of gel pores in all samples heated above 600°C. It was caused by dehydration/decomposition of amorphous hydration products and tobermorite particles to anhydrous calcium silicates (wollastonite,

został stwierdzony w GQ i PQ po prażeniu w 800-1000°C zgadzała się ze zmianami mineralnymi. W przypadku CQW i AQW prażenie spowodowało wzrost zawartości wollastonitu (z 38% do 73% mas.) o gęstości 2,86-3,09 g cm⁻³ kosztem tobermorytu o gęstości 2,43 g cm⁻³. Gęstość kompozytów CQW i AQW po prażeniu w 800-1000°C wynosiła 2,90 g cm⁻³, co znowu utrzymywało się na logicznym poziomie.

Gęstość nasypowa wszystkich materiałów malała z temperaturą prażenia z wyjątkiem kompozytu AQW, w przypadku którego nie ulegała zmianom. Wraz ze zmianami gęstości materiałów opisanymi wyżej zostało to spowodowane wzrostem ogólnej porowatości z temperaturą (rysunek 2); te zmiany były takie same niezależnie od rodzaju zastosowanych włókien. Jedynym wyjątkiem był zbrojony włóknami węglowymi kompozyt CQW, w którym nie wystąpiły jakiegokolwiek zmiany całkowitej porowatości w zakresie od 20°C do 600°C. Porowatość autoklawizowanych kompozytów była z reguły większa czego należało oczekiwać uwzględniając zastosowaną technologię.

Pomiar wymiarów porów dokonany za pomocą porozymetrii rтciowej (rysunek 3) wykazał, że nieprażone próbki odniesienia, to jest autoklawizowane kompozyty CQW i AQW zawierały bardzo dużo porów żelowych (0,001-0,1 μm) podczas gdy obecność porów o tych wymiarach była WGQ i PQ znacznie mniejsza. Było to spowodowane przez różną mikrostrukturę kompozytów autoklawizowanych, w których występował drobnokrystaliczny tobermoryt. Prażenie spowodowało zmniejszenie porów żelowych we wszystkich próbkach podgrzanych do temperatury przekraczającej 600°C. Było to spowodowane dehydratacją i rozkładem amorficznych produktów hydratacji i cząstek tobermorytu i przemiany w bezwodne krzemiany (wollastonit, larnit) czemu towarzyszyło spiekanie i skurcz cząstek, co przyczyniło się do przesunięcia struktury porów w stronę większych wymiarów.



Rys. 4. Zależność powierzchni właściwej od temperatury podgrzewania

Fig. 4. Dependence of specific surface area upon the heating temperature

larnite) accompanied with sintering and shrinkage of particles which contributed to the observed coarsening of pore structure.

In the previous studies, DeJong and Ulm (13) reported the sintering and shrinkage of C-S-H structures exposed to elevated temperatures up to 700°C which was in a qualitative agreement with our findings. On the other hand, the results obtained by Khoury and Willoughby (29) for concrete with polypropylene fibers, where the volume of pore fraction 0.01-0.1 μm was increasing up to 700°C and only the smaller pores diminished, did not fully agree with the pore distributions presented in Fig. 3. So, the course of decomposition/shrinkage process probably differs in dependence on composition of each cement based material as it was indicated in Chan et al. (30) and Gawin et al. (31).

The gel pores are due to their low diameter responsible for the crucial part of specific surface area of the composites. Hence, the measured decrease of the specific surface area of thermally loaded GQ and CQW samples upon temperature (Fig. 4) documents their microstructure degradation as well. The surface area reduction was significant especially in case of autoclaved material CQW what was in agreement with the MIP results.

The volume of the other – larger – pore fractions increased (and caused the total porosity increase) upon the thermal load due to several reasons. Firstly all present phases reacted on the thermal load by its thermal dilation which resulted to rising of interfacial tensions between cement binder, fibers and aggregates. Furthermore, quartz undergoes two phase transitions at the temperatures of 573°C (β-quartz to α-quartz) and 870°C (to β-tridymite) which are accompanied with the quartz volume expansion by 17 %. This leads to occurrence of cracks between quartz aggregates and cement binder as it was reported by Glover et al. (32) and Matesova et al. (33). So, the cracks caused the increase in volume of capillary pores (size fractions 0.1 – 100 μm). On the other hand, wollastonite

aggregates did not undergo any phase change in the studied temperature range, only a minor thermal expansion could be expected (34) so that they did not contribute much to the overall increase of porosity. The last contribution to the porosity increase lied in the fibers reaction on the thermal load. The PP and PVA are thermally unstable. PP melting starts at 150°C, reaches a peak at 165°C and completes at 176°C, and at 475°C it is completely volatilized (29). PVA fibers decompose from 200°C. Thus, the polymer fibers in GQ and PQ were obviously decomposed already at the first heating temperature 600°C; this was observed mainly in case of PQ porosimetry (Fig. 3) where the fraction of pores above 100 μm increased significantly. Similar behavior was observed also by Khoury and Willoughby (29) in PP fiber reinforced concrete. The content of PP fibers in GQ was just 0.3% hence there was not observed any significant increase in volume of this fraction. The aramid fibers in AQW contributed to

We wcześniejszych badaniach DeJong i Ulm (13) stwierdzili spiekanie i skurcz C-S-H poddanej działaniu podwyższonych temperatur aż do 700°C. Co jest zgodne jakościowo z naszymi ustaleniami. Z drugiej strony wyniki otrzymane przez Khoury and Willoughby (29) dla betonu z włóknami polipropylenowymi, w których objętość porów o wymiarach 0,01-0,1 μm wzrastała aż do 700°C i tylko udział mniejszych porów malał, nie zgadzały się w pełni z rozkładem porów pokazanych na rysunku 3. Tak więc przebieg procesu rozkład/skurcz przypuszczalnie różni się w zależności od składu poszczególnych kompozytów cementowych, jak to wskazywali Chan i in. (30) oraz Gawin i in. (31).

Pory żelowe, ze względu na swoje małe wymiary, mają główny wkład we wzrost powierzchni właściwej kompozytów. Z tego względu zmierzony spadek powierzchni prażonych próbek GQ i CQW ze wzrostem temperatury (rysunek 4) dowodzą zniszczenia ich mikrostruktury. Zmniejszenie powierzchni właściwej było znaczne, szczególnie przypadku autoklawizowanego kompozytu CQW, co zgadzało się z wynikami porozymetrii rtęciowej.

Objętość innych, większych porów wzrastała i powodowała ogólny wzrost porowatości, pod wpływem działania temperatury, z szeregu powodów. Po pierwsze, wszystkie fazy ulegały pod wpływem temperatury rozszerzalności, co powodowało wzrost napięcia w strefach przejściowych matrycy cementowej, włókien i kruszywa. Ponadto kwarc przechodzi dwie przemiany fazowe w temperaturze 573°C (β kwarc w α kwarc) i w 870°C (w β trydymit), którym towarzyszy zwiększenie objętości o 17%. Powoduje to wystąpienie spękań pomiędzy kruszywem kwarcowym i matrycą cementową o czym donosili Glover i in. (32) oraz Matesova i in. (33). Tak więc spękania powodują zwiększenie objętości porów kapilarnych (zakres od 0,1-100 μm). Z drugiej strony kruszywo wollastonitowe nie ulega żadnym przemianom fazowym w badanym zakresie temperatur, a jedynie można spodziewać się rozszerzalności termicznej (34), w związku z tym nie uczestniczy ono w ogólnym wzroście porowatości. Ostatnim czynnikiem wzrostu porowatości jest reakcja włókien pod wpływem prażenia. Polipropylenowe i polialkoholowo winylowe włókna są termicznie nietrwałe. Topnienie włókien polipropylenowych rozpoczyna się w 150°C i maksimum osiąga w 165°C, a w 176°C są w pełni stopione, natomiast w 475°C ulatniają się całkowicie (29). Włókna polialkoholowo winylowe zaczynają się rozkładać od 200°C. Tak więc włókna polimerowe w GQ i PQ uległy niewątpliwie rozkładowi już w pierwszej temperaturze prażenia w 600°C, było to szczególnie widoczne w przypadku pomiarów porowatości kompozytu PQ (rysunek 3), w którym udział porów większych od 100 μm wzrósł bardzo znacznie. Podobne zjawisko stwierdzili także Khoury i Willoughby (29) w przypadku betonu zbrojonego włóknami polipropylenowymi. Zawartość włókien polipropylenowych w kompozycie GQ wynosiła jedynie 0,3% stąd nie wystąpił znaczniejszy wzrost objętości tej frakcji porów. Włókna ceramidowe w kompozycie AQW miały udział we wzroście porowatości od temperatury 800°C co odpowiada wyższej trwałości termicznej tych włókien w porównaniu z włóknami polipropylenowymi i polialkoholowo winylowymi. Kompozyty CQW i GQ zbrojone trwałymi termicznie włóknami wę-

glętko, ze względu na swoje małe wymiary, mają główny wkład we wzrost powierzchni właściwej kompozytów. Z tego względu zmierzony spadek powierzchni prażonych próbek GQ i CQW ze wzrostem temperatury (rysunek 4) dowodzą zniszczenia ich mikrostruktury. Zmniejszenie powierzchni właściwej było znaczne, szczególnie przypadku autoklawizowanego kompozytu CQW, co zgadzało się z wynikami porozymetrii rtęciowej.

3.3. Residual properties

The unloaded (R) samples of GQ and PQ featured very different bending strength even though their matrix was similar (Fig. 5). The explanation has to be looked for in the different kind of fibers (both dosed in the same volume fraction); GQ was reinforced by glass and PP fibers while PQ by PVA fibers solely. The thermal loading decreased bending strength of both GQ and PQ to comparable values; thus the strength reduction was relatively higher in case of glass reinforced GQ.

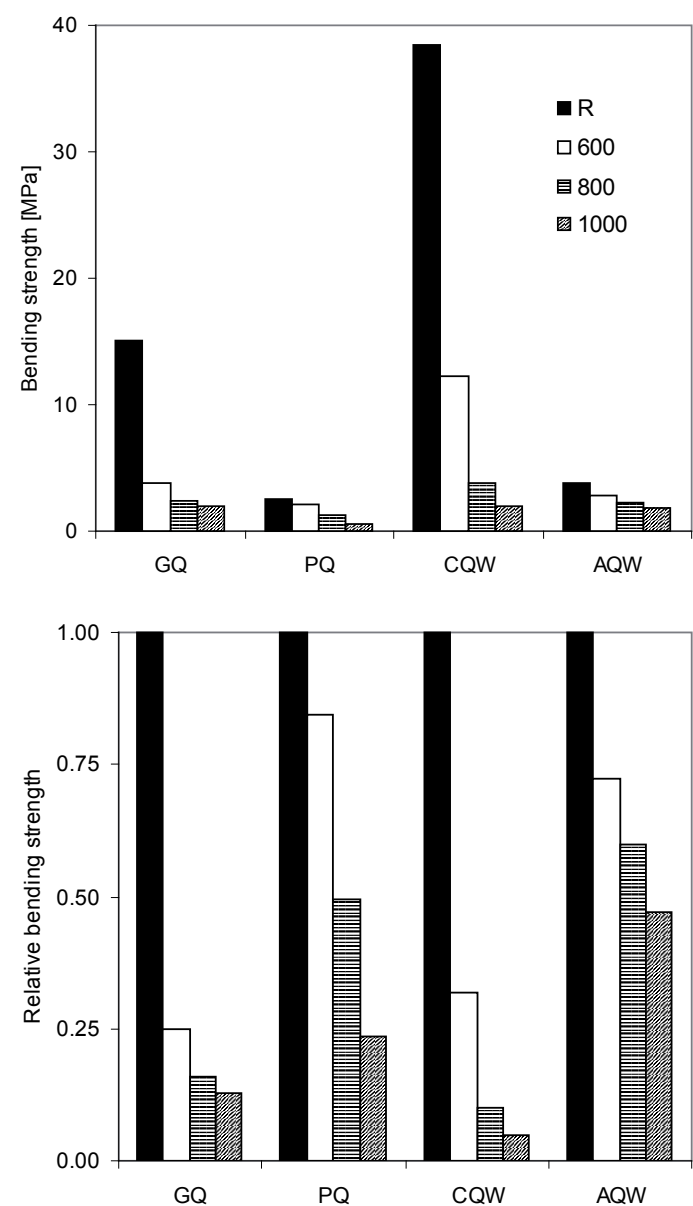


Fig. 5. Wytrzymałość na zginanie i względne zmiany kompozytów poddanych działaniu wysokiej temperatury

Fig. 5. Absolute and relative bending strength of thermally loaded composites

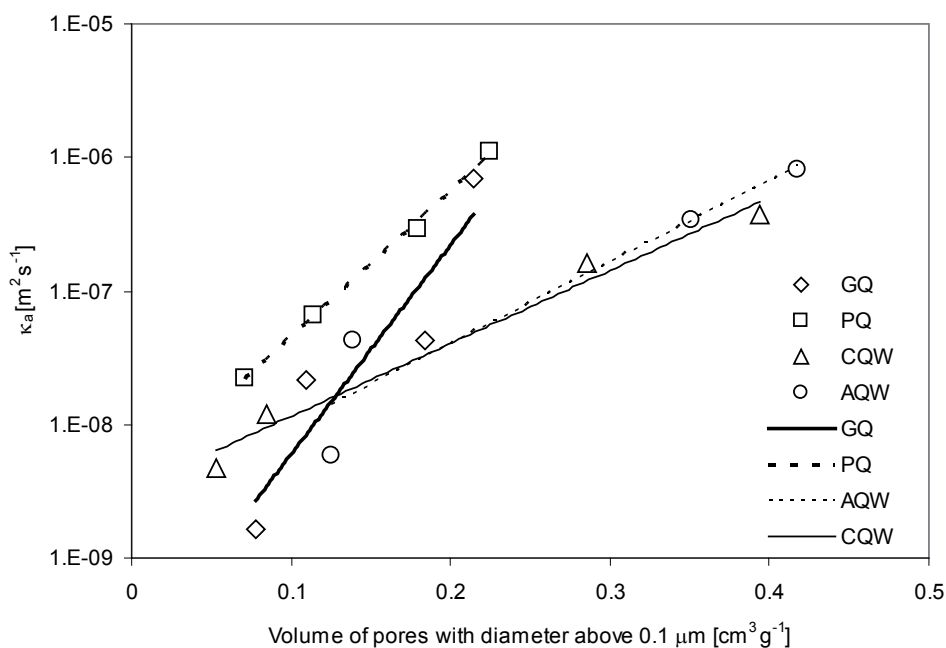


Fig. 6. Względna dyfuzyjność wilgoci κ_a w funkcji objętości porów o średnicy większej od 0,1 μm

Fig. 6. Apparent moisture diffusivity κ_a as a function of the volume of pores with diameter higher than 0.1 μm

glowymi i szklanymi nie wykazały znaczącego wzrostu objętości porów większych od 100 μm .

3.3. Właściwości resztkowe

Nie poddane działaniu wysokiej temperatury (R) kompozyty GQ i PQ posiadały bardzo różne wytrzymałości na zginanie, pomimo że ich matryce były podobne (rysunek 5). Wyjaśnić to można w zastosowaniu różnego rodzaju włókien, których dodatek objętościowy był taki sam; w GQ zbrojenie stanowiły włókna szklane i polipropylenowe, podczas gdy w PQ tylko polialkoholowo winylowe. Obróbka termiczna zmniejszała wytrzymałość na zginanie, oba kompozyty to jest GQ i PQ o porównywalną wielkość; oznacza to zmniejszenie wytrzymałości było stosunkowo większe w przypadku zbrojonego włóknami szklanymi GQ.

Drugi rodzaj kompozytów – autoklawizowane CQW i AQW mogą być wzajemnie porównywane dzięki podobnym matrycom. Kompozyt CQW zawdzięcza bardzo dużą wytrzymałość na zginanie włóknom węglowym w porównaniu do włókien aramidowych, pomimo mniejszego dodatku tych pierwszych (rysunek 5). Poddanie działaniu temperatury spowodowało także zmniejszenie wytrzymałości, natomiast włókna aramidowe dawały lepsze wyniki względne.

W badaniach przeprowadzonych przez innych autorów resztkowa wytrzymałość zbrojonego włóknami polipropylenowymi zaczynu cementowego wyniosła 25% po ogrzewaniu do 700°C (35). Podobne wyniki uzyskali Chan i in. (30) w przypadku betonu z włóknami polipropylenowymi prażonymi w 800°C. Resztkową wytrzymałość na zginanie zaczynu cementowego zbrojonego włóknami polipropylenowymi wynoszącą 20% po prażeniu w 700°C oznaczyli Komonen i Penttala (35). Był to znacznie gorszy wynik niż w przypadku kompozytu PQ z włóknami z polialko-

The second type of composites - autoclaved CQW and AQW – can be compared each other thanks to similar matrix. The carbon fibers in CQW were responsible for very high bending strength compared to the aramid fibers despite their lower dosage (Fig. 5). The thermal load caused again the strength reduction while the aramid fibers in AQW succeeded better in terms of relative numbers.

In the investigations performed by other researchers, the residual compressive strength of PP fiber reinforced cement paste was found to be 25% after heating to 700°C (35). Similar results were obtained by Chan et al. (30) for concrete with PP fibers exposed to 800°C. The residual bending strength of PP fiber reinforced cement paste was determined by Komonen and Penttala (35) as 20% after heating to 700°C. This was significantly worse compared to PQ with PVA fibers and AQW with aramid fibers in this paper (Fig. 5).

The microstructure of thermally loaded composites influenced obviously its water transport parameters, thus durability in general. In fact, the moisture diffusivity is function of moisture content in the material but in this study only the apparent moisture diffusivity κ_a was measured experimentally and correlated to the specific pore volume of particular loaded samples. Since the gel pores do not contribute significantly to the liquid moisture transport, the volume of pores with diameter larger than 0.1 μm was used as the independent variable (Fig. 6). The dependence was found to be exponential. The fit of the autoclaved composites CQW and AQW was practically identical, the GQ and PQ composites behaved similarly to each other as well.

In the previous studies Vichit-Vadakan and Kerr (36) measured rate of water absorption in thermally loaded (550°C) concrete and reported its increase by two orders of magnitude. Gawin et al. (31) correlated the intrinsic permeability of thermally loaded (to 700°C) HPC to the increasing porosity (in %) formed by pores larger than 0.1 μm . They found exponential or parabolic dependences. Hager and Tracz (3) studied effect of PP fibers on nitrogen permeability of thermally loaded HPC. The presence (and disappearing after exposure to 200°C) of PP fibers caused up to 15 times higher permeability compared to the control sample without fibers. These results were in a qualitative agreement with the results obtained in this paper.

4. Conclusions

The characterization of the mineralogical composition and microstructure of the studied fiber reinforced cement composites led to the following main results:

holu winylowego i AQW z włóknami aramidowymi stwierdzonymi w tej pracy (rysunek 5).

Mikrostruktura kompozytów poddanych obciążeniu termicznemu niewątpliwie będzie miała wpływ na właściwości transportowe wody, a więc ogólnie na trwałość. Rzeczywiście dyfuzyjność wilgoci jest funkcją zawartości wilgoci w materiale, jednak w tych doświadczeniach badano tylko umowną dyfuzyjność wilgoci κ_a , którą wiązano z objętością porów w próbkach obciążanych termicznie. W związku z tym, że pory żelowe nie mają większego udziału w transporcie wilgoci w formie cieczy, objętość porów o średnicy większej od 0,1 μm uznano za zmienną niezależną (rysunek 6). Stwierdzono, że zależność ta jest wykładnicza. Dopasowanie w przypadku autoklawizowanych kompozytów CQW i AQW było praktycznie jednakowe, także podobne właściwości miały kompozyty GQ i PQ.

We wcześniejszej pracy Vichit-Vadakan i Kerr (36) zmierzili szybkość adsorpcji wody w obciążonym termicznie betonie (550°C) i stwierdzili jej wzrost o dwa rzędy wielkości. Gawin i in. (31) stwierdzili korelację przepuszczalności BWW obciążonego termicznie (700°C) ze wzrostem porowatości (w %), oznaczoną dla porów większych od 0,1 μm . Stwierdzili oni zależność wykładniczą lub drugiego stopnia. Hager i Tracz (3) badali wpływ włókien polipropylenowych na przepuszczalność azotu obciążonego termicznie BWW. Obecność lub zanik po podgrzaniu do 200°C włókien polipropylenowych pociągnęła za sobą 15 razy większą przepuszczalność niż próbki kontrolnej, bez włókien. Wyniki te są zgodne jakościowo z wynikami otrzymanymi w tej pracy.

4. Wnioski

Oznaczenie składu mineralnego i mikrostruktury badanych kompozytów cementowych zbrojonych włóknami prowadzi do następujących najważniejszych stwierdzeń:

- W kompozytach przygotowanych za pomocą mieszadła próżniowego zawartość substancji amorficznej (C-S-H, uwodnione gliniany wapniowe, portlandyt maleje z obciążeniem termicznym, natomiast zawartość larnitu, przedstawiciela bezwodnych krzemianów wapnia, wzrastała.
- W kompozytach autoklawizowanych, w których mikrostruktura spoiwa była zbudowana z bezpostaciowych produktów hydratacji i krystalicznego tobermorytu, zawartość bezpostaciowych faz prawie nie ulegała zmianom aż do 800°C, a następnie malała. Tobermoryt występował aż do 600°C, a w wyższych temperaturach (to jest pomiędzy 600° a 800°C) ulegał przemianie wollastonit.
- Krystaliczne kruszywo wollastonitowe w autoklawizowanych materiałach odgrywało rolę zarodków tej fazy, przyspieszając rozkład tobermorytu, który mógł zająć w niższych temperaturach niż podane wcześniej.
- Badanie wymiaru porów wykazało, że przed ogrzewaniem kompozytów autoklawizowanych, zawierały one dużo porów żelo-

- In the composites prepared using a vacuum mixer the content of amorphous fraction (CSH, CAH, portlandite) decreased upon the thermal loading while the content of larnite as representative of dehydrated calcium silicates increased.
- In the autoclaved composites where the matrix microstructure was formed by amorphous hydration products and crystalline tobermorite, the content of amorphous fraction was nearly constant up to 800°C and then decreased. Tobermorite remained up to 600°C; at higher temperatures (i.e., between 600 and 800°C) it was converted to wollastonite.
- The crystalline wollastonite aggregates in the autoclaved materials acted, apparently, as nucleation sites for this phase and accelerating the decomposition of tobermorite containing CaO and SiO₂ in a suitable ratio; the reaction thus could take place at lower temperature than reported previously.
- The pore size analysis revealed that in the reference state the autoclaved composites contained very high amount of gel pores while presence of this fraction in composites prepared using a vacuum mixer was much smaller. It was caused by the fine morphology of tobermorite.
- In all composites heated above 600°C the thermal load caused diminishing of gel pores which was accompanied with sintering and shrinkage of particles which contributed to the coarsening of pore structure.
- The quartz aggregates expanded during the heating which caused the loss of contact between binder and aggregates and to this the porosity increased.
- The thermal decomposition of PVA, PP and aramid reinforcing fibers resulted in increase of volume of the largest pore fraction. The carbon and glass fibers were found to be sufficiently stable under the applied thermal load.
- The matrix degradation processes (gel sintering and aggregates expansion) influenced the pore system more significantly than the degradation of thermally unstable reinforcement fibers.

The main findings on the effect of high temperatures on the residual properties of analyzed fiber reinforced cement composites can be summarized as follows:

- The residual bending strength was positively affected by the thermally stable carbon and glass fibers at least up to 600°C although in a relative sense the strength reduction was in composites with this type of fibers more significant.
- The experimentally determined apparent moisture diffusivity was exponentially correlated by volume of capillary pores found in the composite materials.

Acknowledgement

This research has been supported by the Czech Science Foundation, under project No P104/12/0791.

wych, natomiast ich ilość w kompozytach przygotowanych za pomocą mieszaniny próżniowej była znacznie mniejsza. Wiązało się to z drobno ziarnistą morfologią tobermorytu.

- We wszystkich kompozytach podgrzewanych w temperaturze wyższej od 600°C obciążenie termiczne spowodowało zmniejszanie porów żelowych czemu towarzyszyła spiekalność i skurcz cząstek, co wiązało się ze zwiększeniem porów.
- Kruszywo kwarcowe wykazywało rozszerzalność w trakcie ogrzewania co powodowało utratę wiązań pomiędzy matrycą a kruszywem i równoczesny wzrost porowatości.
- Rozkład termiczny polialkoholowo winylowych, polipropylenowych i aramidowych włókien zbrojących powodowało wzrost objętości największej frakcji porów. Węglowe i szklane włókna okazały się wystarczająco trwałe w warunkach zastosowanego obciążenia termicznego.
- Procesy degradacji matrycy (spiekanie żelu i rozszerzalność kruszywa) wpływało znacznie silniej na układ porów niż zniszczenie termicznie nietrwałych włókien zbrojących.

Najważniejsze ustalenia dotyczące wpływu wysokiej temperatury na resztkowe właściwości badanych kompozytów zbrojonych włóknami, można podsumować następująco:

- Na resztkową wytrzymałość na zginanie korzystnie wpłynęły trwałe termicznie włókna węglowe i szklane, co najmniej w zakresie od 600°C, aczkolwiek względny spadek wytrzymałości był większy w przypadku kompozytów z tymi rodzajami włókien.
- Doświadczalnie wyznaczona względna dyfuzyjność wilgoci była skorelowana wykładniczo z objętością porów kapilarnych, występujących w kompozytach.

Podziękowanie

Badania były finansowane przez Czeską Fundację Nauki, w ramach projektu nr P104/12/0791.

Literatura / References

1. J. Poděbradská, R. Černý, J. Drchalová, P. Rovnaníková, J. Šesták, Analysis of Glass Fiber Reinforced Cement Composites and Their Thermal and Hygric Material Parameters. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **77**, 85-97 (2004).
2. E. Vejmelková, P. Konvalinka, R. Černý, Effect of High Temperatures on Mechanical and Thermal Properties of Carbon-Fiber Reinforced Cement Composite. *Cement Wapno Beton* **13/75**, 66-74 (2008).
3. I. Hager, T. Tracz, Influence of elevated temperature on selected properties of high performance concrete modified with the addition of polypropylene fibers. *Cement Wapno Beton* **14/76**, 3-9 (2009).
4. T. Ponikiewski, G. Cygan, Some properties of self compacting concretes reinforced with steel fibres. *Cement Wapno Beton* **16/78**, 203-209 (2011).
5. T. Ponikiewski, G. Cygan, T. Kmita, Evaluation of homogenous distribution of steel fibres in the fine grained self compacting concrete with help of L-box test. *Cement Wapno Beton* **16/78**, 3-9 (2011).
6. M. Li, Z. Wu, W. Sun, C. Qian, Experimental study and mechanism analysis of restraining spalling of high strength concrete with polypropylene micro-fibers. *Cement Wapno Beton* **16/78**, 129-138 (2011).
7. J. Borucka-Lipska, W. Kiernożycki, Effect of dispersed reinforcement on the indirect interactions in massive concrete elements. *Cement Wapno Beton* **14/76**, 34-41 (2009).
8. R. D. Toledo Filho, K. Ghawami, M. A. Sanjuán, G. L. England, Free, restrained and drying shrinkage of cement mortar composites reinforced with vegetable fibers. *Cement Concrete Composites* **27**, 537 – 546 (2005).
9. F. de Andrade Silva, B. Mobasher, R. D. Toledo Filho, Cracking mechanism in durable sisal fiber reinforced cement composites. *Cement Concrete Composites* **31**, 721-730 (2009).
10. S. K. Handoo, S. Agarwal, S. K. Agarwal, Physicochemical, mineralogical, and morphological characteristics of concrete exposed to elevated temperatures. *Cement Concrete Research* **32**, 1009-1018 (2002).
11. Y. N. Chan, G. F. Peng, M. Anson, Residual strength and pore structure of high-strength concrete and normal strength concrete after exposure to high temperatures. *Cement Concrete Composites* **21**, 23-27 (1999).
12. Y. F. Fu, Y. L. Wong, C. S. Poon, C. A. Tang, Numerical tests of thermal cracking induced by temperature gradient in cement-based composites under thermal loads. *Cement Concrete Composites* **29**, 103-116 (2007).
13. M. J. DeJong, F. J. Ulm, The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700 °C). *Cement and Concrete Research* **37**, 1-12 (2007).
14. P. C. Aitcin, The durability characteristics of high performance concrete: a review. *Cement Concrete Composites* **25**, 409-420 (2003).
15. P. J. E. Sullivan, A probabilistic method of testing for the assessment of the deterioration and explosive spalling of high strength concrete beams in flexure at high temperature. *Cement Concrete Composites* **26**, 155-162 (2004).
16. M. V. G. de Moraes, P. Pliya, A. Noumowé, A. L. Beaucour, S. Ortola, Contribution to the explanation of the spalling of small specimen without any mechanical restraint exposed to high temperature. *Nuclear Engineering and Design* **240**, 2655-2663 (2010).
17. Y. Fu, L. Li, Study on mechanism of thermal spalling in concrete exposed to elevated temperatures. *Materials and Structures* **44**, 361-376 (2011).

18. A. Bilodeau, V. K. R. Kodur, G. C. Hoff, Optimization of the type and amount of polypropylene fibers for preventing the spalling of lightweight concrete subjected to hydrocarbon fire. *Cement Concrete Composites* **26**, 163 – 174 (2004).
19. Y. S. Heo, J. G. Sanjayan, C. G. Han, M. C. Han, Synergistic effect of combined fibers for spalling protection of concrete in fire. *Cement Concrete Research* **40**, 1547-1554 (2010).
20. B. Georgali, P. E. Tsakiridis, Microstructure of fire-damaged concrete. A case study. *Cement Concrete Composites* **27**, 255-259 (2005).
21. J. C. Mindeguia, P. Pimienta, A. Noumowé, M. Kanema, Temperature, pore pressure and mass variation of concrete subjected to high temperature – experimental and numerical discussion on spalling risk. *Cement Concrete Research* **40**, 477-487 (2010).
22. JCPDS PDF-2 database, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, U.S.A., release 54, 2004.
23. ICSD database FIZ Karlsruhe, Germany, release 2010/2, 2010.
24. M. K. Kumaran, Moisture Diffusivity of Building Materials from Water Absorption Measurements. *Journal of Thermal Envelope and Building Science* **22**, 349-355 (1999).
25. E. Vejmelková, M. Pavlíková, M. Jerman, R. Černý, Free Water Intake as Means of Material Characterization. *Journal of Building Physics* **33**, 29-44 (2009).
26. M. Castellote, C. Alonso, C. Andrade, X. Turrillas, J. Campo, Composition and microstructural changes of cement pastes upon heating, as studied by neutron diffraction. *Cement and Concrete Research* **34**, 1633-1644 (2004).
27. T. Maeshima, H. Noma, M. Sakiyama, T. Mitsuda, Natural 1.1 and 1.4 nm tobermorites from Fuka, Okayama, Japan: Chemical analysis, cell dimensions, ²⁹Si NMR and thermal behavior. *Cement and Concrete Research* **33**, 1515-1523 (2003).
28. K. Yanagisawa, K. Zhu, A. Onda, K. Kajiyoshi, T. Kori, Q. Feng, Decrease of thermal shrinkage of tobermorite compacts at high temperatures by addition of gypsum. *Journal of Society of Inorganic Materials, Japan* **10**, 363-369 (2003).
29. G. A. Khoury, B. Willoughby, Polypropylene fibers in heated concrete. Part 1: Molecular structure and materials behaviour. *Magazine of Concrete Research* **60**, 125-136 (2008).
30. S. Y. N. Chan, X. Luo, W. Sun, Effect of high temperature and cooling regimes on the compressive strength and pore properties of high performance concrete. *Construction and Building Materials* **14**, 261-266 (2000).
31. D. Gawin, C. Alonso, C. Andrade, C. E. Majorana, F. Pesavento, Effect of damage on permeability and hygro-thermal behaviour of high-performance concrete at elevated temperatures: Part 1. Experimental results. *Computers and Concrete* **2**, 189-202 (2005).
32. P. W. J. Glover, P. Baud, M. Darot, P. G. Meredith, S. A. Boon, M. Leravalec, S. Zoussi, T. Reuschle, Alpha/beta phase transition in quartz monitored by acoustic emissions. *Geophysical Journal International* **120**, 775-782 (1995).
33. D. Matesova, D. Bonen, S. P. Shah, Factors affecting the resistance of cementitious materials at high temperatures and medium heating rates. *Materials and Structures* **39**, 455-469 (2006).
34. V. Swamy, L. S. Dubrovinsky, Thermodynamic data for the phases in the CaSiO₃ system. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **61**, 1181-1191 (1997).
35. J. Komonen, V. Penttala, Effects of high temperature on the pore structure and strength of plain and polypropylene fiber reinforced cement pastes. *Fire Technology* **39**, 23-34 (2003).
36. W. Vichit-Vadakan, E. A. Kerr, Transport properties of fire-exposed concrete. *Journal of Advanced Concrete Technology* **7**, 393-401 (2009).