

Wpływ wysokich temperatur na mechaniczne i cieplne właściwości kompozytów cementowych zbrojonych włóknami węglowymi

Effect of high temperatures on mechanical and thermal properties of carbon-fiber reinforced cement composite

1. Wstęp

Kompozyty cementowe zbrojone krótkimi włóknami pojawiły się w przemyśle budowlanym w roku 1960 i ich zastosowania techniczne wzrastały szybko w następnych dziesięcioleciach, głównie z powodu ich korzystnych właściwości w porównaniu do kompozytów cementowych pozbawionych zbrojenia. Najczęściej stosowano matryce cementowe zbrojone szklanymi, stalowymi i polipropylenowymi włóknami. Stosowanie włókien węglowych w przemyśle budowlanym zaczęło zyskiwać na znaczeniu stosunkowo późno, po znacznym spadku ich ceny w roku 1980 (1, 2), pomimo że znaczne zwiększenie przez włókna węglowe wytrzymałości na rozciąganie betonu było znane dużo wcześniej (3). Od roku 1990 kompozyty cementowe zbrojone włóknami węglowymi (KCZWW) znalazły rosnące zastosowanie w szerokim zakresie jako auto-czujniki, w których wykorzystuje się duże przewodnictwo elektryczne tych włókien (4). Wykrycie i śledzenie pękania, wibracji lub zmęczenia w KCZWW przy wykorzystaniu pomiaru oporności elektrycznej należały do najczęściej wykorzystywanych w okresie początkowym (5-7). Niemal w tym samym czasie pomiary właściwości piezoelektrycznych KCZWW pozwoliły na skuteczne śledzenie odkształceń (8, 9) i oznaczenie termoelektrycznych właściwości i ich auto-śledzenie przy wykorzystaniu ciepła (10, 11). Obecnie KCZWW oceniane są jako materiały wielofunkcyjne (12) i ich dobre mechaniczne i elektryczne właściwości otwierają nowe możliwości zastosowań strukturalnych. Jedną z nich jest możliwość użycia KCZWW w wysokich temperaturach, co zostało wspomniane w pracy (13). Wymaga to jednak szczegółowej znajomości zachowania się KCZWW w wysokich temperaturach, to jest zmiany ich właściwości w tych warunkach.

Badanie właściwości kompozytów cementowych w wysokich temperaturach nie jest jeszcze rozpowszechnione w naukach o budownictwie. Zakłada się, że kompozyty cementowe zbrojone prętami stalowymi lub rozproszonymi, krótkimi włóknami różnych

1. Introduction

Cementitious composites with short-fiber reinforcement appeared in building industry since 1960s and their technical applications increased fast during the subsequent decades, mainly because of their favorable properties in a comparison with cement-based composites without any reinforcement. Glass, steel and polypropylene fibers were the most extensively used in cement matrices. The application of carbon fibers in construction industry began to gain in importance as lately as after the substantial decrease of their cost in 1980s (1, 2) although the superior ability of carbon fibers to increase the tensile strength of concrete was known years before (3). Since 1990s carbon fiber reinforced cement composites (CFRC) have found an increasing use in a wide range of self-sensing applications where the high electrical conductivity of carbon fibers was benefited from (4). Detection and monitoring of cracking, vibration or fatigue in CFRC using the electrical resistance measurement (5-7) belonged to the most frequent in the beginning. Almost at the same time, measurement of piezoelectric properties of CFRC made possible effective strain sensing (8-9) and determination of thermoelectric properties their thermal self-monitoring (10-11). At the present time, CFRC are considered as multifunctional materials (12), and their superior mechanical and electrical properties open up new ways of usage in a number of structural applications. One of them is the possible use of CFRC in high-temperature conditions, which was indicated in (13). This, however, requires detailed knowledge of the behavior of CFRC subjected to high temperatures, i.e., on the changes of their material parameters due to high-temperature exposure.

The investigation of material parameters of cementitious composites in high temperature range is not yet very common in building science, in general. Cement-based composites with either steel-bar reinforcement or randomly distributed short fibers of various types are mostly supposed to be subjected to common environmental

rodzajów będą narażone na przeciętny wpływ otoczenia jako materiały budowlane, co stanowi logiczne uzasadnienie aby ich badania ograniczyć do przedziału temperaturowego od -20°C do $+50^{\circ}\text{C}$. Jednak występuje szereg praktycznych zastosowań, w których materiały oparte na cemencie mogą znaleźć się w podwyższonych, lub wysokich temperaturach. Najczęściej wymienianą sytuacją jest pożar konstrukcji, co stało się główną przyczyną rozpatrywania wysokotemperaturowych właściwości kompozytów cementowych. Znamy także szereg innych przypadków, w których wysokotemperaturowe właściwości materiałów opartych na cemencie odgrywać mogą ważną rolę; na przykład ściany i podłogi wystawione na działanie wysokich temperatur, związanych z różnymi maszynami cieplnymi, rurociągi lub zbiorniki procesowe w przemyśle chemicznym, pokrywy lub wymurówki specjalnych zbiorników takich jak reaktory do zgazowania węgla, konstrukcje zabezpieczające w elektrowniach atomowych itd. KCZWW przeważnie nie są traktowane jako materiały odpowiednie do stosowania w konstrukcjach przenoszących obciążenia, lecz raczej do zastępowania wcześniej używanych materiałów azbestowo-cementowych. Obejmuje to ich stosowanie jako materiały do izolacji cieplnej w podwyższonych temperaturach, lub jako przegrody zabezpieczające przed ogniem. W obu przypadkach znajomość ich wysokotemperaturowych właściwości jest koniecznym warunkiem oceny ich zachowania i trwałości w tych rozwiązaniach budowlanych. Niestety właściwości i trwałość KCZWW poddanych działaniu wysokich temperatur były badane dotychczas tylko wyjątkowo. Drchalová et al. (13) zbadali wilgotnościowe i mechaniczne właściwości KCZWW po obciążeniu cieplnym, Mňahončáková et al. (14) przeanalizowali zachowanie się KCZWW po równoczesnym obciążeniu cieplnym i mechanicznym, a ostatnio Černý et al. (15) zbadali wpływ procesów rozkładu termicznego na właściwości cieplne KCZWW, w zakresie wysokich temperatur. Jednak, oprócz tych kilku przypadków, nie znaleziono innych pozycji literaturowych, dotyczących badań KCZWW w wysokich temperaturach. Z tego względu doświadczenia związane z właściwościami KCZWW w wysokich temperaturach można oceniać jako problem bardzo aktualny.

W artykule przedstawiono badania podstawowych właściwości mechanicznych i cieplnych lekkich kompozytów cementowych zbrojonych włóknami węglowymi w zakresie do 1000°C , a także ich wytrzymałość na rozciąganie i zginanie, dyfuzyjność cieplną, ciepło właściwe, przewodnictwo cieplne i współczynnik rozszerzalności cieplnej.

2. Metody badań

Podstawowe właściwości fizyczne, a mianowicie gęstość i gęstość nasypową oraz porowatość otwartą matrycy oznaczono za pomocą metody próżniowego nasycania wodą (16). Każdą próbkę suszono najpierw w suszarce w celu usunięcia większej części wody fizycznej i oznaczano masą suchej próbki. Następnie próbki umieszczano w ekzykatorze nad odgazowaną wodą. Następnie trzy godziny usuwano wodę z ekzykatora za pomocą pompy próżniowej. Z kolei próbki umieszczono pod wodą na co najmniej 24 godziny. W końcu oznaczano masę próbki nasyconej wodą

conditions as building materials which seems to be a logical reason for studying them mainly in the temperature range of about -20°C to $+50^{\circ}\text{C}$. However, there are a number of practical applications when cement-based materials can be exposed to elevated and high temperatures. The most often mentioned situation is a fire of a structure, which was actually the main reason why the properties of cementitious composites in high-temperature range began to be considered. There is also a variety of other applications where high-temperature properties of cement-based materials can be very important, for instance walls and floors exposed to high temperatures from various heat machines, pipes or chemical process vessels, envelopes or linings of special vessels such as coal gasification vessels, nuclear safety related structures in nuclear power plants, etc. CFRC are mostly not considered as materials suitable for load bearing structures but they can rather be applied as replacements of the previously used asbestos-cement based products. This includes their utilization as thermal insulation materials at elevated temperatures or as fire-protection materials. In both cases the knowledge of their high-temperature properties is a necessary condition for making both performance assessment and service life assessment of a structure under consideration. Unfortunately, the properties and behavior of CFRC subjected to high temperatures were studied only exceptionally, until now. Drchalová et al. (13) measured the hydric and mechanical properties of CFRC after thermal load, Mňahončáková et al. (14) analyzed the behavior of CFRC after combination of thermal and mechanical loading, recently Černý et al. (15) investigated the effect of thermal decomposition processes on the thermal properties of CFRC in high-temperature range. However, except for these few no other references on high-temperature studies of CFRC were found in the relevant sources. Therefore, the experimental investigation of CFRC subjected to high temperatures can be considered as a very actual problem.

In this paper, the principal mechanical and thermal properties, namely the tensile strength, bending strength, thermal diffusivity, specific heat capacity, thermal conductivity and linear thermal expansion coefficient, of lightweight carbon-fiber reinforced cement composite are determined as functions of temperature up to 1000°C .

2. Experimental methods

The basic physical properties, namely the bulk density, matrix density and open porosity, were measured using the water vacuum saturation method (16). Each sample was dried at first in a drier to remove majority of the physically bound water and the mass of dry sample was determined. After that the samples were placed into a desiccator with deaired water. During three hours air was evacuated with vacuum pump from the desiccator. The samples were then kept under water not less than 24 hours. Finally, the mass of water saturated sample and immersed water saturated sample were measured, the volume of the sample was determined, and the open porosity, bulk density and matrix density were calculated.

i nasyconą po zatopieniu w wodzie oraz objętość próbki i obliczono porowatość otwartą, gęstość nasypową i gęstość matrycy.

Pomiar wytrzymałości na rozciąganie przeprowadzano za pomocą maszyny MTS Alliance RT 30 o maksymalnej sile równej 30 kN. Szybkość rozciągania wynosiła 0,025 mm/min. Wytrzymałość na zginanie mierzono za pomocą tej samej maszyny wyposażonej w trzy-punktowy element zginający 642,01 A, który pozwala na zastosowanie maksymalnego obciążenia wynoszącego 27,8 kN. Szybkość obciążania wynosiła 0,04 mm/min. Wartość wytrzymałości na rozciąganie i zginanie obliczono wykorzystując zmierzone siły za pomocą znanych wzorów fizycznych.

Do pomiaru dyfuzji ciepła w wysokich temperaturach zastosowano metodę podwójnego całkowania Drchalovej i Černego (17). Metoda ta została pierwotnie opracowana do oznaczenia transportu wilgoci, jako metoda dynamiczna opierająca się na odwrotnej analizie pola wilgotnościowego. Można ją, po niewielkich zmianach (patrz (18)) zastosować do zapisania równania przewodnictwa i pola temperaturowego.

Do pomiaru ciepła właściwego w funkcji temperatury zastosowano nieadiabaticzną metodę Tomana i Černego (19). Podstawy tej metody można także znaleźć w pracy (18), która jest łatwo dostępną pozycją literaturową dla czytelników i z tego względu nie będziemy jej powtarzać w tym artykule.

Pomiary współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej α w wysokich temperaturach przeprowadzono metodą opracowaną przez Tomana et al. (20). Szczegóły tej metody są następujące.

Urządzenie pomiarowe opiera się na wykorzystaniu techniki porównawczej. Pomiar odbywa się w ten sposób, że próbkę, której współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej oznaczamy i próbkę standardową umieszczamy w piecu w takim położeniu, aby stykały się one z ceramicznymi czujnikami i dokonuje się pierwszego odczytu na czujniku cyfrowym. Następnie ustawia się układ regulujący temperaturę w piecu na żądaną temperaturę T_i i mierzy się zmiany długości próbek. Dane pomiarowe są zapisywane przez licznik przy wykorzystaniu specjalnie opracowanego oprogramowania. Po osiągnięciu stabilnego stanu, a mianowicie gdy nie występują zmiany temperatury w piecu i długości obu próbek (badanej i standardowej) końcowa długość zostaje zapisana. Zmiany długości badanej próbki oblicza się za pomocą następującego wzoru:

$$\Delta l(T_i) = \Delta l_m(T_i) - \Delta l_s(T_i) + l_{o,s} \int_{T_o}^{T_i} \alpha_s(T) dT, \quad [1]$$

gdzie: Δl_m , Δl_s końcowe pomiary całkowitych zmian długości próbki badanej i standardowej obejmujące zmiany długości czujników ceramicznych, $l_{o,s}$ początkowa długość próbki standardowej, α_s znany współczynnik liniowej rozszerzalności próbki standardowej.

Odpowiadające tym warunkom naprężenie cieplne można wyrazić za pomocą wzoru:

The measurement of tensile strength was done using the electro-mechanical testing device MTS Alliance RT 30 with the maximum tension force of 30 kN. The rate of loading was 0.025 mm/min. The bending strength was measured in the same device provided with the three-point bending track 642.01A which allowed the maximum load of 27.8 kN. The rate of loading was 0.04 mm/min. The values of tensile strength and bending strength were calculated from the measured force values using the common physical formulas.

For the determination of high-temperature thermal diffusivity the double integration method by Drchalová and Černý (17) was used. The method was developed originally for moisture transport as a dynamic method based on an inverse analysis of moisture field. For heat conduction equation and temperature field it can be applied with only minor changes (see (18) for details).

The nonadiabatic method by Toman and Černý (19) was employed in the measurement of temperature-dependent specific heat capacity. The basic principles of the method can also be found in (18) which is a reference well accessible to the readers so that we will not repeat them in this paper.

The high-temperature measurements of linear thermal expansion coefficient α were performed using the method proposed by Toman et al. (20). We will introduce the basic ideas of the method in what follows.

The measuring device is based on the application of a comparative technique. In the practical determination of the linear thermal expansion coefficient the measured sample and the standard are put into the furnace, provided with contact ceramic rods, and the initial reading on the digital dial indicators is taken. Then, the electric heating regulation system is adjusted for the desired temperature T_i in the furnace, and the length changes are monitored. The data acquisition from the digital dial indicators is done on PC using specially developed software. After the steady state is achieved, i.e., no temperature changes in the furnace and no length changes of both measured sample and the standard are observed, the final readings of length changes are taken. The length change of the measured sample is calculated from the following formula:

$$\Delta l(T_i) = \Delta l_m(T_i) - \Delta l_s(T_i) + l_{o,s} \int_{T_o}^{T_i} \alpha_s(T) dT, \quad [1]$$

where Δl_m , Δl_s are the final readings of total length changes of the studied material and of the standard including the length changes of the ceramic rods (part of measuring device), respectively, $l_{o,s}$ is the initial length of the standard, and α_s is the known linear thermal expansion coefficient of the standard. The corresponding value of thermal strain can be expressed in the form

$$\varepsilon(T_i) = \frac{\Delta l(T_i)}{l_{o,m}}, \quad [2]$$

where $l_{o,m}$ is the initial length of the measured sample.

The measurements are then repeated with other chosen values of furnace temperatures T_i and the calculation of the $\alpha(T)$ function of

$$\varepsilon(T_i) = \frac{\Delta l(T_i)}{l_{o,m}}, \quad [2]$$

gdzie: $l_{o,m}$ długość początkowa badanej próbki.

Następnie pomiar powtarza się stosując inną wybraną temperaturę pieca T_i i oblicza $\alpha(T)$ badanej próbki materiału za pomocą wzoru:

$$\alpha = \frac{d(l/l_o)}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dT}. \quad [3]$$

3. Materiały i próbki

Pomiarami objęto próbki kompozytu cementowego zbrojonego włóknami węglowymi. Skład materiału (obliczony dla suchych składników) podano w Tablicy 1. Wodę w ilości odpowiadającej współczynnikowi $w/c = 0,85$ dodano do mieszanki.

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD BADANYCH KOMPOZYTÓW, % MAS.

COMPOSITION OF THE STUDIED COMPOSITE MATERIAL IN MASS-%

Cement CEM I 52.5	40
Microdorsilite	17
Pył krzemionkowy/Microsilica	2
Wollastonit/Wollastonite	40
Włókna węglowe/Carbon fiber	1

Próbki zostały przygotowane w laboratoriach VUSTAH, SA (CZ). Najpierw wollastonit, microdorsilite^{**} i pył krzemionkowy uśredniono w miazarce, a następnie dodano cement i ponownie składniki uśredniono na sucho.

Suchą, dobrze uśrednioną mieszankę starannie zmieszano z wodą. Następnie dodawano włókna węglowe (długość 10 mm i średnica 0,018 mm) i ponownie krótko mieszano. W końcu przygotowaną mieszankę autoklawizowano w celu zapewnienia lepszej odporności kompozytu na wysokie temperatury. Po 28 dniach po zmieszaniu próbki suszono i przygotowano do pomiarów.

Do pomiarów podstawowych właściwości mechanicznych i dyfuzji ciepła stosowano próbki przygotowane wstępnie czterema metodami:

- próbki bez wstępnej obróbki, oznaczone jako UC,
- próbki poddane działaniu wysokich temperatur, rosnących przez dwie godziny do 600, 800 i 1000°C, następnie przetrzymywanych 2 godziny w maksymalnej temperaturze i wolno chłodzonych (oznaczonych jako UC-600, UC-800, UC-1000).

^{*} Instytut Badawczy Materiałów Budowlanych

^{**} mączka kwarcowa

the measured material is performed using the definition relation

$$\alpha = \frac{d(l/l_o)}{dT} = \frac{d\varepsilon}{dT}. \quad [3]$$

3. Material and samples

The measurements were done for carbon fiber reinforced cement composite. The composition of the material (calculated among the dry substances only) is given in Table 1. Water in the amount corresponding to the water/cement ratio of 0.85 was added to the mixture.

The samples were produced in the laboratories of VUSTAH, SA (CZ). First, wollastonite, microdorsilite and microsilica were homogenized in a mixing device, then cement was added and the dry mixture was homogenized again. The dry well homogenized mixture was thoroughly mixed with water. Then, the carbon fibers (pitch based, the length of 10 mm and diameter of 18 μm) were added and the mixture shortly mixed again. Finally, the prepared mixture was autoclaved to achieve better high-temperatures resistance of the composite. After the time period of 28 days after mixing, the samples were dried and prepared for testing.

In the measurements of basic parameters, mechanical parameters and thermal diffusivity, four various sample pre-treatment conditions were tested:

- Reference specimen not exposed to any load (denoted as UC in what follows)
- Specimen exposed to a gradual temperature increase up to 600, 800 and 1000°C during two hours, then left for another 2 hours at the final temperature and slowly cooled (denoted as UC-600, UC-800 and UC-1000 according to the loading temperature).

The specific heat capacity and linear thermal expansion coefficient were determined using the necessary sets of reference specimens only because the character of the measuring methods made a use of pre-heated specimen irrelevant (see Section 2); the specimens must be heated to a chosen temperature to obtain a single point of the functional relationships under consideration anyway.

The samples for measurements of the particular material parameters had the following dimensions: basic physical properties – 30 x 30 x 10 mm, tensile strength – 20 x 10 x 160 mm, bending strength – 40 x 40 x 160 mm, thermal diffusivity and specific heat capacity – 71 x 71 x 71 mm, linear thermal expansion coefficient – 40 x 40 x 100 mm. For every parameter and every pre-treatment, 3 specimens were used for testing. Before the measurements of all parameters, all specimens were dried in an oven at 110°C.

4. Experimental results and discussion

The basic material parameters of the studied composite material are presented in Table 2. Experimental results show that two prin-

Ciepło właściwe i współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej oznaczono na odpowiednim zbiorze próbek odniesienia, ponieważ metody pomiarowe nie pozwalały na stosowanie uprzednio podgrzewanych kształtek (patrz punkt 2); próbki muszą być podgrzane do wybranej temperatury w celu otrzymania jednego punktu dla poszukiwanej zależności.

Kształtki do wykonywania poszczególnych pomiarów miały następujące wymiary: podstawowe właściwości fizyczne – 30 x 30 x 10 mm, wytrzymałość na rozciąganie – 20 x 10 x 160 mm, wytrzymałość za zginanie – 40 x 40 x 160 mm, dyfuzja ciepła i ciepło właściwe – 71 x 71 x 71 mm, współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej – 40 x 40 x 100 mm.

Każdą właściwość w przypadku każdej próbki poddanej wstępnej obróbce, badano na trzech kształtkach. Przed pomiarami każdej właściwości wszystkie próbki suszono w piecu w temperaturze 110°C.

4. Wyniki doświadczeń i dyskusja

Podstawowe właściwości badanych kompozytów zebrano w tabeli 2. Wyniki pomiarów pokazują, że pojawiają się dwie główne zmiany porowatości, a mianowicie pomiędzy stanem wyjściowym i oddziaływaniem temperatury w wysokości 600°C, w którym zachodzi wzrost porowatości o 12% oraz w przedziale pomiędzy 800°C a 1000°C, w którym wzrost porowatości wynosi 9%. Wskazuje to na znaczne zmiany strukturalne spowodowane reakcjami chemicznymi w tych wysokich temperaturach.

Tablica 2 / Table 2

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI MATERIAŁU

BASIC MATERIAL PROPERTIES

Materiał Material	Porowatość otwarta Open porosity m ³ /m ³	Gęstość nasypowa Bulk density kg/m ³	Gęstość matrycy Matrix density kg/m ³
UC	0.41	1435	2441
UC-600	0.46	1403	2618
UC-800	0.46	1392	2579
UC-1000	0.50	1413	2822

Wyniki badań właściwości mechanicznych zebrane w tabeli 3 pokazują, że w wyniku oddziaływania temperatury w wysokości 600°C wytrzymałość na rozciąganie zmalała 4 razy, a wytrzymałość na zginanie trzy razy w porównaniu do materiału wyjściowego, jednak ich wartość pozostała w dalszym ciągu stosunkowo duża, porównywalna z klasycznymi kompozytami cementowymi zbrojonymi włóknami szklanymi i nie poddanymi działaniu temperatury. Prawdopodobnie jest to spowodowane korzystnym wpływem włókien węglowych, które w dalszym ciągu mogły zapewnić spoiwość materiału nawet po uszkodzeniu matrycy cementowej, na co wskazuje wzrost porowatości pokazany w tabeli 2. Jednak, po wstępnym podgrzaniu do 800°C wpływ zbrojenia włóknami był znacznie

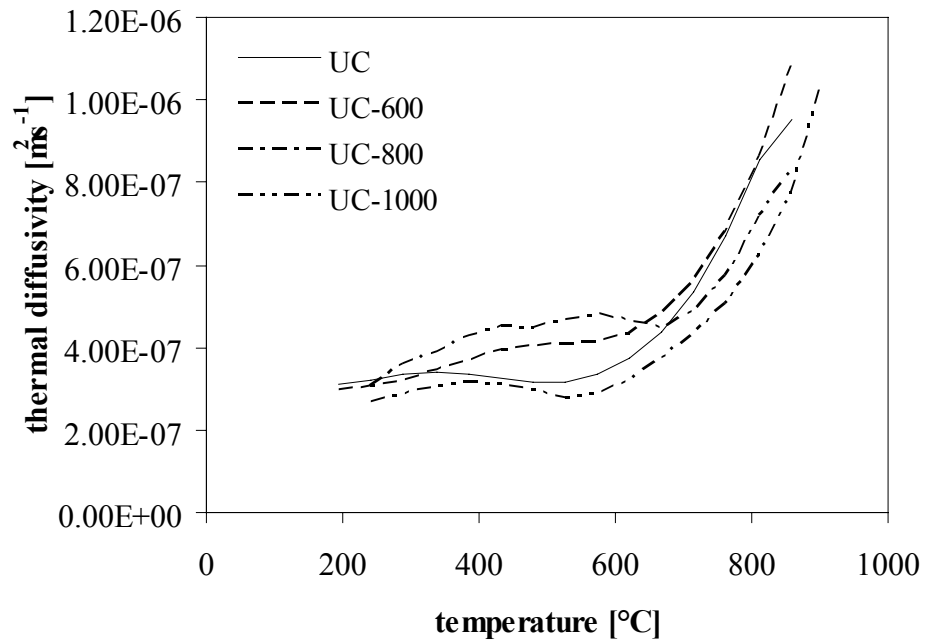
bardziej widoczny, zmiany w porowatości pojawiły się między stanem referencyjnym a temperaturą ładowania 600°C, kiedy wzrost porowatości wyniósł 12%, a między 800°C a 1000°C, kiedy porowatość wzrosła o 9%. To wskazuje na istotne zmiany strukturalne spowodowane reakcjami chemicznymi po podgrzaniu do wysokiej temperatury.

Pomiarowe właściwości mechaniczne w tabeli 3 pokazały, że dla temperatury ładowania 600°C wytrzymałość na rozciąganie spadła czterokrotnie, a wytrzymałość na zginanie trzykrotnie w porównaniu ze stanem referencyjnym, ale ich wartości pozostały nadal stosunkowo wysokie, porównywalne z kompozytami cementowymi zbrojonymi włóknami szklanymi, które nie były poddawane żadnemu obciążeniu cieplnemu. To było prawdopodobnie spowodowane pozytywnym efektem włókien węglowych, które mogły nadal trzymać materiał razem, nawet po uszkodzeniu matrycy cementowej, co wskazuje na wzrost porowatości w tabeli 2. Jednak, po podgrzaniu do 800°C efekt włókien wzniósł się już do mniej zauważalnego, ponieważ kontakt włókien z matrycą był prawdopodobnie uszkodzony. Wytrzymałość na rozciąganie i na zginanie spadła do około jednej dziesiątej wartości referencyjnej. Podgrzanie do 1000°C doprowadziło do dalszego spadku wytrzymałości. Wytrzymałość na rozciąganie spadła o setki razy, a wytrzymałość na zginanie o dwadzieścia razy w porównaniu ze stanem referencyjnym. Należy również zauważyć, że rozrzut danych był znacznie większy dla próbek podgrzanych termicznie niż dla próbek referencyjnych. To było spowodowane pewną przypadkowością pojawienia się pęknięć, co jest typowe dla kompozytów włókien ekspozycji na wysokie temperatury.

Figure 1 presents high-temperature measurements of thermal diffusivity α . The shapes of $\alpha(T)$ functions were very similar for both reference and pre-heated specimens. While in the lower temperature range up to approximately 700°C the increase of thermal diffusivity with increasing temperature was rather slow, between 700°C and 900°C the thermal diffusivity increased two to three times. At the first glance, this may seem to be in a contradiction with the measurements of basic and mechanical parameters in Tables 2, 3 where significant changes were observed already between the reference state and the 600°C pre-heating. However, it should be taken into account that the method applied for the determination of thermal diffusivity was a dynamic one and the measurements were done in such conditions that high temperature gradients appeared in the investigated specimens. Therefore, the measured thermal diffusivity included not only the heat conduction as it is usually defined, but partially also heat convection and radiation. The effect of convection was certainly more pronounced in such locations in the specimen where higher temperatures occurred because the porosity was substantially higher here than near to the colder end of the specimen (Table 2). The radiation was most effective in the areas with highest temperature gradients which were close to the hot end of the specimen, i.e., also in the locations with highest temperatures. Therefore, the effects of convection and radiation had the same tendency, i.e., increased the total value of "generalized" thermal diffusivity, mainly in the range of highest temperatures. For lower temperatures they were much less important and the values of "generalized" thermal diffusivity were closer to the thermal diffusivity in common Fourier's sense.

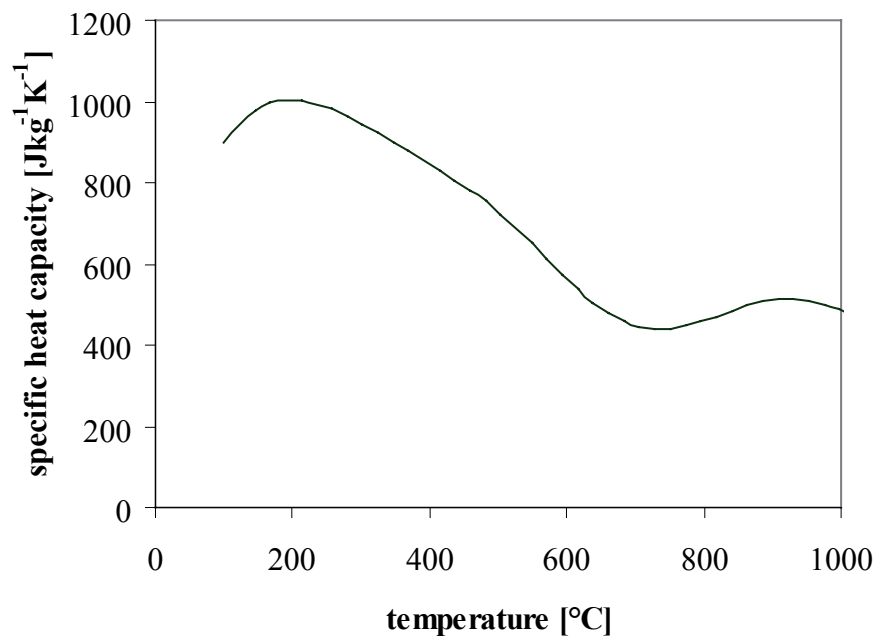
mniejszy ponieważ prawdopodobnie został zniszczony kontakt matrycy z włóknami. Zarówno wytrzymałość na rozciąganie, jak i zginanie zmniejszyły się do około 1/10 wartości odniesienia. Wstępne podgrzanie do 1000°C prowadzi do dalszego zmniejszenia wytrzymałości. Wytrzymałość na rozciąganie zmniejszyła się około sto razy, a wytrzymałość na zginanie dwadzieścia razy, w porównaniu do stanu odniesienia. Trzeba również zauważyć, że rozrzut wyników, tak dotyczących wytrzymałości na rozciąganie, jak i na zginanie był znacznie większy w przypadku kształtek poddanych obróbce cieplnej niż dla próbek odniesienia. Zostało to spowodowane przypadkowym rozkładem spękań, co jest typowe dla kompozytów zbrojonych włóknami, narażonych na działanie wysokich temperatur.

Na rysunku 1 pokazano wyniki pomiarów współczynnika dyfuzji cieplnej α . Kształt krzywej $\alpha(T)$ był bardzo podobny dla próbki odniesienia i kształtki poddanej wstępnej obróbce cieplnej. Podczas gdy w zakresie niższych temperatur, do około 700°C wzrost dyfuzji cieplnej był raczej nieznaczny, to w zakresie pomiędzy 700°C a 900°C dyfuzja ciepła wzrosła dwa do trzech razy. Na pierwszy rzut oka może to pozornie pozostawać w sprzeczności z wynikami pomiarów podstawowych właściwości mechanicznych zebranych w tablicach 2 i 3, które wykazują znaczne zmiany już w przedziale: stan odniesienia i wstępne podgrzanie do 600°C. Jednak należy wziąć pod uwagę, że zastosowano metodę dynamiczną do oznaczenia dyfuzji ciepła i pomiary przeprowadzono w warunkach utrzymywania wysokiego gradientu temperatury w badanych kształtkach. Z tego względu zmierzona dyfuzja ciepła obejmowała nie tylko czyste przewodnictwo, jak to zwykle się definiuje, lecz także konwekcję i promieniowanie. Wpływ konwekcji był z pewnością większy w tych obszarach kształtki, w których występowały wyższe temperatury, ponieważ porowatość była znacznie większa w tych właśnie obszarach, niż blisko zimniejszego końca kształtki (tablica 2). Promieniowanie odgrywało większą rolę w obszarach, w których występował większy gradient temperatury, co miało miejsce blisko gorącego końca kształtki, to jest także w miejscach o najwyższej temperaturze. W związku z tym, wpływ konwekcji i promieniowania był podobny, to znaczy zwiększał całkowitą, „uogólnioną” dyfuzję ciepła, głównie w zakresie najwyższych temperatur. W niższych temperaturach odgrywały one znacznie mniejszą rolę i wartości „uogólnionej” dyfuzji ciepła były bliższe przewodnictwu cieplnemu w ujęciu Fourierskim.



Rys. 1. Dyfuzyjność ciepła jako funkcja temperatury

Fig. 1. Thermal diffusivity as a function of temperature



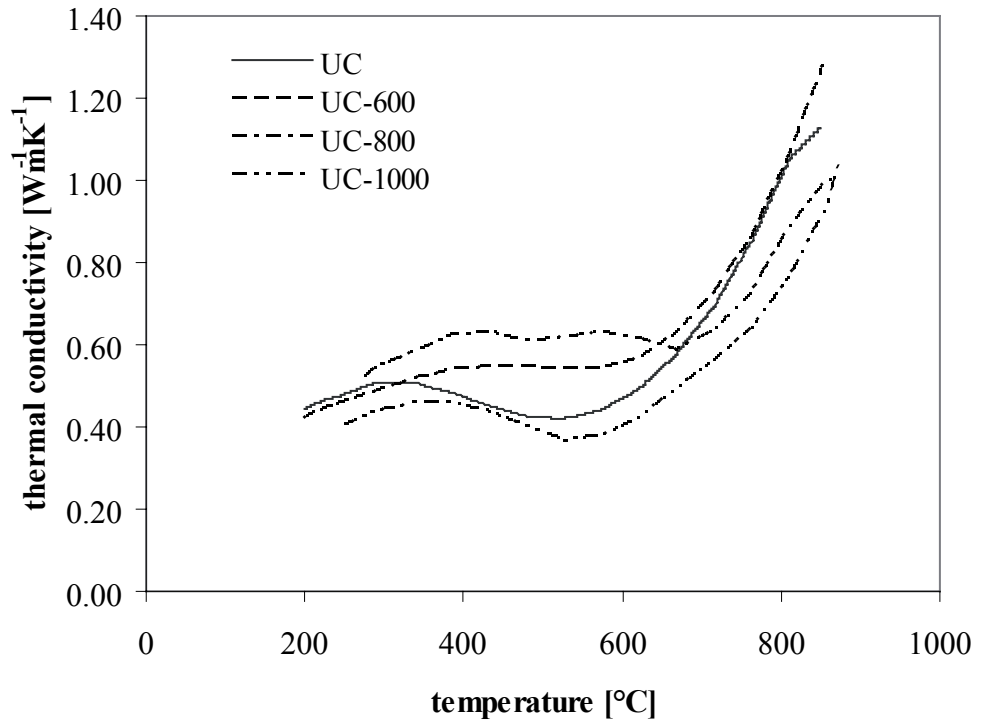
Rys. 2. Ciepło właściwe jako funkcja temperatury

Fig. 2. Specific heat capacity as a function of temperature

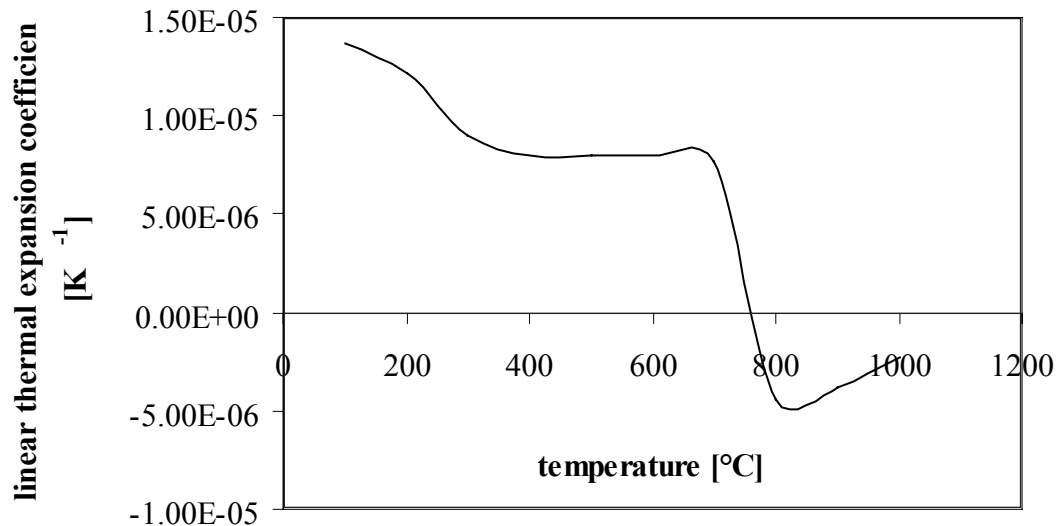
The specific heat capacity (Fig. 2) slightly increased with increasing temperature at first but in the temperature range of 200-700°C it decreased to about one half. This may be related to the mass loss due to decomposition chemical reactions and to the differences in the specific heat capacities of components entering and exiting during these reactions. For the temperatures higher than 700°C the observed changes in specific heat capacity were much less important. This may indicate that the material in this temperature range somewhat resisted to further damage, at least in the sense that no major decomposition reactions were taking place here.

Ciepło właściwe (rysunek 2) nieznacznie wzrosło początkowo ze wzrostem temperatury, jednak w zakresie temperatur 200-700°C zmniejszyło się o połowę. Może to wiązać się z ubytkiem masy spowodowanym reakcjami rozkładu oraz różnicami ciepła właściwego składników wchodzących w reakcje. W zakresie temperatur przekraczających 700°C zauważone zmiany ciepła właściwego były znacznie mniejsze. Może to wskazywać na brak dalszych przemian w materiale w tym zakresie temperatur, co najmniej w tym znaczeniu, że nie zachodziły już w większym zakresie reakcje rozkładu.

Rodzaj krzywych zmian przewodności cieplnej z temperaturą, pokazanych na rysunku 3, był bardzo podobny do krzywych dyfuzyjności cieplnej zamieszczonych na rysunku 1. Jest to wynikiem większego wpływu temperatury na dyfuzyjność cieplną niż na ciepło właściwe



Rys. 3. Przewodnictwo cieplne jako funkcja temperatury
Fig. 3. Thermal conductivity as a function of temperature



Rys. 4. Współczynnik liniowej ekspansji cieplnej jako funkcja temperatury
Fig. 4. Linear thermal expansion coefficient as a function of temperature

i gęstość nasypową (tablica 2 i rysunki 1 oraz 2) w przypadku KCZWW.

Współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej (rysunek 4) badanych KCZWW był w niskich temperaturach podobny do klasycznego betonu lub zaprawy cementowej. W zakresie temperatur od 100 do 300°C uległ on zmniejszeniu o około jedną trzecią, a następnie był prawie stały aż do 700°C. Jest to korzystny przebieg funkcji $\alpha(T)$ ponieważ zmniejszenie współczynnika liniowej ekspansji cieplnej oznacza mniejsze naprężenia cieplne materiału. Jednak, nagły spadek α wystąpił pomiędzy 700 a 800°C i był on tak znaczny, że w miejsce skurczu wystąpiła rozszerzalność.

The character of the thermal conductivity vs. temperature curves in Figure 3 was very similar to the corresponding thermal diffusivity curves in Figure 1. This is a consequence of a more remarkable effect of temperature on thermal diffusivity than on specific heat capacity and bulk density (Table 2 and Figures 1, 2) of the studied CFRC.

The linear thermal expansion coefficient (Fig. 4) of the analyzed CFRC was at low temperatures similar to common concrete or cement mortar. In the temperature range of 100-300°C it decreased by about one third

and then it was almost constant up to 700°C. This was quite favorable course for a $\alpha(T)$ function because a decrease of linear thermal expansion coefficient meant lower thermal stress for the material. However, a sudden decrease of α was observed between 700 and 800°C which was so remarkable that even contraction was observed instead of expansion. The contractive character of the thermally induced length changes remained then also in the temperature range of 800-1000°C although the $\alpha(T)$ function was already increasing in that interval. The possible reasons for the observed sudden contraction of the studied CFRC might be the recrystallization of wollastonite and/or burning-out of carbon fibers. However, these are merely hypotheses at the moment which are

Tablica 3 / Table 3

WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNE

MECHANICAL PROPERTIES

Material Material	Wytrzymałość na rozciąganie Tensile strength MPa	Wytrzymałość na zginanie Bending strength MPa
UC	17.5	38.5
UC-600	4.59	12.3
UC-800	1.78	3.81
UC-1000	0.14	1.93

Ten skurcz spowodowany cieplnymi zmianami długości utrzymał się także w zakresie temperatur 800-1000°C pomimo, że funkcja $\alpha(T)$ wykazywała w tym przedziale wzrost. Przepuszczalnym powodem tego obserwowanego nagłego skurczu badanego KCZWW może być rekrytalizacja wollastonitu, lub wypalenie się włókien węglowych. Jednak, jest więcej hipotez w tym zakresie, które zostaną potwierdzone zbadaniem mikrostruktury. W każdym razie zastosowanie analizowanego materiału w technice będzie ograniczone temperaturą wynoszącą około 700°C, co najmniej w takich zastosowaniach, w których będzie on połączony z innymi tworzywami. W wyższych temperaturach skurcz spowoduje niewątpliwie znaczne zniszczenie struktury, której częścią będą elementy kompozytów z włóknami.

5. Wnioski

Wyniki doświadczalne przedstawione w tej pracy pokazały, że badany kompozyt cementowy zbrojony włóknami węglowymi może w zasadzie być stosowany w konstrukcjach budowlanych w podwyższonych temperaturach. Jego stosunkowo mała gęstość nasypowa i przewodnictwo cieplne stanowią dobre przesłanki do jego stosowania na przykład jako wykładziny ochronne w konstrukcjach specjalnego przeznaczenia. Jego właściwości mechaniczne utrzymują się na stosunkowo dobrym poziomie, nawet po podgrzaniu do 600°C, w którym to zakresie pozostają one porównywalne z klasycznymi kompozytami cementowymi zbrojonymi włóknami szklanymi, nie poddanymi wpływom termicznym.

Ciepłone i cieplno-mechaniczne właściwości badanych KCZWW są obiecujące aż do temperatury 700°C, dyfuzyjność cieplna zmienia się w stopniu umiarkowanym, a współczynnik liniowej rozszerzalności cieplnej jest mniejszy niż dla wielu innych kompozytów cementowych. Jednak, 700°C wydaje się być krytyczną temperaturą praktycznego stosowania badanych KCZWW. Dyfuzja ciepła wzrasta bardzo szybko po przekroczeniu 700°C i materiał podlega nagłemu skurczowi. Z tego względu jego stosowanie w temperaturach przekraczających 700°C nie może być zalecane.

supposed to be verified by a microstructural analysis. In any case the utilization of the analyzed material in technical practice seems to be limited by the temperature of approximately 700°C, at least in such applications where it is fastened together with some other material. For higher temperatures, the contraction would certainly cause substantial damage of the structure the fiber composite element would be part of.

5. Conclusions

Experimental results presented in this paper showed that the investigated carbon-fiber reinforced cement composite was basically suitable for application in building structures at elevated temperatures. Its relatively low bulk density and thermal conductivity made good prerequisites for its use for instance as protective lining of special-purpose structures. Its mechanical properties remained on relatively high values even after heating to 600°C where they were quite comparable with common glass-fiber reinforced cement composites not subjected to any thermal load.

The thermal and thermomechanical properties of the studied CFRC were quite promising up to 700°C; the thermal diffusivity was changed only moderately, and the linear thermal expansion coefficient was lower than for many other cement-based composites. However, 700°C seemed to be a critical temperature for the practical use of the studied CFRC. The thermal diffusivity increased very fast after passing over 700°C and the material underwent sudden contraction. Therefore, its application above 700°C cannot be recommended.

Acknowledgements

This research was supported by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic, under project No MSM: 6840770031.

Literatura / References

1. Y. Ohama, M. Amano, M. Endo, Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement with Silica Fume. *Concrete International: Design and Construction*, vol. 7, pp. 58-62 (1985).
2. Y. Ohama, Carbon-cement composites. *Carbon*, vol. 27, pp. 729-737 (1989).
3. A. Briggs, Carbon Fibre-Reinforced Cement. *Journal of Materials Science*, vol. 12, pp. 384-403 (1977).
4. D.D.L. Chung, Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material. *Composites: Part B*, vol. 31, pp. 511-526 (2000).
5. S. Wen, D.D.L. Chung, Cement-based materials for stress sensing by dielectric measurement. *Cement and Concrete Research*, vol. 32, pp. 1429-1433 (2002).
6. Z. Q. Shi, D.D.L. Chung, Carbon-fiber reinforced concrete for traffic monitoring and weighing in motion. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 435-439 (1999).
7. X. Fu, D.D.L. Chung, Self-monitoring of fatigue damage in carbon fiber reinforced cement. *Cement and Concrete Research*, vol. 26, pp. 15-20 (1996).

8. S. Wen, D.D.L. Chung, Piezoresistivity in continuous carbon fiber cement matrix composite. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 445-449 (1999).
9. S. R. Zhu, D.D.L. Chung, Theory of piezoresistivity for strain sensing in carbon fiber reinforced cement under flexure. *Journal of Materials Science*, vol. 42, pp. 6222-6233 (2007).
10. M. Sun, Z. Li, Q. Mao, D. Shen, A study on thermal self-monitoring of carbon fiber reinforced concrete. *Cement and Concrete Research*, vol. 29, pp. 769-771 (1999).
11. S. Wen, D.D.L. Chung, Cement-based thermocouples. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, pp. 507-510 (2001).
12. D.D.L. Chung, Cement reinforced with short carbon fibers: a multifunctional material. *Composites: Part B*, vol. 31, pp. 511-526 (2000).
13. J. Drchalová, E. Mňahončáková, R. Vejmelka, J. Kolísko, P. Bayer, R. Černý, Hygric and Mechanical Properties of Carbon Fiber Reinforced Cement Composites Subjected to Thermal Load. *Construction and Building Materials*, vol. 18, pp. 567-578 (2004).
14. E. Mňahončáková, R. Vejmelka, M. Jiříčková, P. Rovnaníková, P. Bayer, R. Černý, Thermal and hygric parameters of carbon fiber reinforced cement composites after thermal and mechanical loading. *Journal of Building Physics*, vol. 29, pp. 121-143 (2005).
15. R. Černý, J. Němečková, P. Rovnaníková, P. Bayer, Effect of thermal decomposition processes on the thermal properties of carbon fiber reinforced cement composites in high-temperature range. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 90, pp. 475-488 (2007).
16. S. Roels, J. Carmeliet, H. Hens, O. Adan, H. Brocken, R. Černý, Z. Pavlík, C. Hall, K. Kumaran, L. Pel, R. Plagge, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 27, pp. 307-325 (2004).
17. J. Drchalová, R. Černý, Non-Steady-State Methods for Determining the Moisture Diffusivity of Porous Materials. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, vol. 25, pp. 109-116 (1998).
18. L. Zuda, P. Rovnaník, P. Bayer, R. Černý, Thermal Properties of Alkali Activated Slag with Electrical Porcelain Aggregates at High Temperatures. *Cement Wapno Beton*, vol. 12/74, pp. 179-186 (2007).
19. J. Toman, R. Černý, High-Temperature Measurement of the Specific Heat of Building Materials. *High Temp.- High. Press.*, vol. 25, pp. 643-647 (1993).
20. J. Toman, P. Koudelová, R. Černý, A Measuring Method for the Determination of Linear Thermal Expansion of Porous Materials at High Temperatures. *High Temp.-High Press.*, vol. 31, pp. 595-600 (1999).



Jako wiodący producent na rynku maszyn wyrobów cementowych, szukamy wyzwań patrząc w przyszłość. Dbając o stały wzrost naszej branży poszukujemy kandydata na stanowisko:

Inżyniera ds. Sprzedaży (do pracy w Polsce)

Podążając za rosnącymi wymaganiami dynamicznego rynku sprzedaży oferujemy pracę z ciekawymi wyzwaniami i z możliwością okazania umiejętności sprzedaży naszych produktów w inspirującym środowisku.

Opis stanowiska:

- *Realizowanie strategii sprzedaży poprzez nawiązywanie i utrzymywanie kontaktów z klientami firmy*
- *Bezpośredni kontakt z klientami przemysłowymi*
- *Pozyskiwanie nowych odbiorców technologii*
- *Identyfikacja potrzeb klientów*
- *Doradztwo technologiczne*
- *Przygotowywanie ofert i ich prezentacja klientom*
- *Przedstawicielstwo firmy na targach i konferencjach*

Wymagania:

Poszukujemy osoby o wykształceniu wyższym technicznym – magister inżynier (lub podobne), z wiedzą techniczną oraz doświadczeniem zawodowym (preferencja: sprzedaż), z dobrą znajomością języka angielskiego i polskiego w mowie i piśmie, z nastawieniem na długoterminową współpracę.

Idealny kandydat jest odpowiedzialny i pewny siebie. Jednym słowem kompetentny kierownik sprzedaży, który podejmuje wyzwania rynku.

Czy ta oferta pracy brzmi jak atrakcyjna przyszłość dla Ciebie? Czy pragniesz zostać członkiem zespołu z sukcesem? Nie wahaj się i prześlij podanie wraz z CV oraz referencjami do naszej głównej siedziby w Danii. Mamy nadzieję, że wkrótce się spotkamy!

Adres:

KVM INTERNATIONAL A/S
Industrivej 24, 8620 Kjellerup, Denmark
e-mail: ka@kvm.dk – www.kvm.com