st. bryg. prof. dr hab. inż. Zoja BEDNAREK
dr n.t. Róża KRZYWOBŁOCKA-LAURÓW
kpt. mgr inż. Tomasz DRZYMAŁA
SGSP, Katedra Techniki Pożarniczej

WPŁYW WYSOKIEJ TEMPERATURY NA STRUKTURĘ, SKŁAD FAZOWY I WYTRZYMAŁOŚĆ BETONU

W artykule przedstawiono wyniki badań wytrzymałościowych próbek betonu klasy C30/37 poddanych oddziaływaniu wysokiej temperatury zbliżonej do temperatury występującej w środowisku pożaru. Proces wygrzewania próbek przebiegał według tzw. krzywej pożarowej obrazującej narastanie temperatury w trakcie standardowego pożaru. Temperatury wygrzewania zawierały się w zakresie od 20 do 800°C. Po wygrzewaniu w piecu, próbki poddawano badaniom wytrzymałości na ściskanie oraz badaniom struktury i składu fazowego. Strukturę badano w skaningowym mikroskopie elektronowym. Na podstawie uzyskanych wyników sformułowano wnioski z wykonanych badań.

The article presents the results of strength tests of concrete class C30/37 samples subjected to high temperatures typical for fire environment. The sample firing proceeded according to the so called fire curve, which depicts the temperature growth in the course of a standard fire. Firing temperatures stayed within range of 20 to 800 °C. After the heating, the samples were examined with a strength-testing machine and by scanning electron microscope. Analysis of the results served as a basis for research conclusions.

1. Wprowadzenie

Celem artykułu jest wykazanie wpływu wygrzewania betonu w wysokiej temperaturze zgodnie z przyjętym rozkładem „temperatura – czas", występującym w betonie w czasie pożaru, na strukturę i skład fazowy zaczynu oraz jego wytrzymałość na ściskanie. Makrostrukturę próbek betonu oceniano na podstawie badań makroskopowych, wykonanych okiem nieuzbrojonym, mikrostrukturę analizowano w skaningowym mikroskopie elektronowym. Skład fazowy zbadano metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej dla wybranych próbek zaczynu wyseparowanych mechanicznie z próbek betonu. Porównania przeprowadzono w stosunku do betonu nie poddanego działaniu wysokiej temperatury.

2. Dane ogólne o strukturze betonu

Pod pojęciem struktury betonu rozumie się zazwyczaj obraz jego budowy wewnętrznej, w tym rozmieszczenie elementów składowych, np. ziaren kruszywa, lepiszcza porów powietrznych oraz zespół relacji między tymi elementami, charakterystyczny dla tego układu. W technologii materiałów budowlanych przyjęto pojęcie tzw. Reprezentatywnego Elementu Objętości – w skrócie REO [9]. Jest to taka objętość materiału, w którym znajdują się wszystkie zasadnicze składniki kompozytu i to w proporcjach właściwie charakteryzujących cały materiał. Wielkość REO nie jest w danym kompozycie stała, lecz zależy od tego, jakie cechy kompozytu mają być badane. W związku z tym ten sam beton może mieć inny REO z uwagi na badania wytrzymałości na ściskanie, inny ze względu na badanie rys, a jeszcze inny przy rozpatrywaniu makro- lub mikrostruktury.

Zazwyczaj analiza makroskopowa lub mikroskopowa betonu oparta jest na pomiarze wielkości liniowych przekrojów ziaren i porów w zgładach betonu i obliczeniu na podstawie uzyskanych wyników pomiarów wybranych parametrów. Umownie wyróżnia się trzy poziomy obserwacji struktury:

- molekularny (skala Å lub nm),
- strukturalny, niewidoczny gołym okiem (skala mikrometrów), określany mianem mikrostruktury,
- poziom struktury, widoczny gołym okiem (skala powyżej 1 mm), określany mianem makrostruktury.

Do badań mikrostruktury stwardniałego zaczynu cementowego najczęściej stosowane są mikroskopy elektronowe prześwietleniowe, inaczej nazywane także transmisyjnymi, w skrócie TEM lub skaningowe, w skrócie SEM. Ze względu na łatwiejsze wykonanie preparatu do badań betonów, a także możliwości oznaczania składu chemicznego mikroobszarów, częściej do badań betonu stosowany jest skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) wraz z mikrosondą [10]. Stwardniały w normalnych warunkach beton zawiera następujące elementy:

- stwardniały zaczyn cementowy,
- ziarna kruszywa grubego i drobnego, przeważnie o zróżnicowanym składzie mineralnym i zróżnicowanych wymiarach,
- pory i pustki powietrzne,
- różnego rodzaju zbrojenie (stalowe lub kompozytowe), pręty, cięgna i kable, przypadkowo lub regularnie rozmieszczone krótkie lub długie włókna, mikrowłókna, maty i siatki,
- rysy i pęknięcia spowodowane różnymi przyczynami, na przykład powstałe podczas procesu hydratacji, a także później w trakcie twardnienia i eksploatacji, na przykład na skutek działania zmiennej temperatury i wilgotności otoczenia, wysokiej temperatury w trakcie pożaru itp.,
- impregnaty wypełniające pory i pustki powietrzne, na przykład polimery, siarka i inne.

Odrębnym składnikiem kompozytów cementowych, do których zalicza się beton, są również strefy kontaktowe inaczej zwane też warstwami kontaktowymi między ziarnami kruszywa a zaczynem cementowym, między zbrojeniem a zaczynem cementowym.

2.1. Struktura i skład fazowy zaczynu w betonie

Najbardziej wrażliwym składnikiem betonu na zmienne warunki otoczenia, w tym wysoką temperaturę, jest zaczyn cementowy. Zmiany w jego składzie i strukturze determinują właściwości mechaniczne betonu.

Stwardniały zaczyn cementowy składa się z uwodnionych krzemianów wapnia, wodorotlenku wapnia, uwodnionych glinianów, glinożelazianów i glinosiarczanów wapnia, pozostałości nie uwodnionych ziaren cementu, węglanu wapnia i porów. Zgodnie z danymi z literatury [8], przyjmuje się szacunkowo, że w zaczynie cementowym o w:c = 0,5, znajdują się składniki wymienione poniżej:

Uwodnione krzemiany wapnia, w skrócie C-S-H, w zaczynie cementowym powstają z krzemianów wapnia w cemencie: alitu – C_3S i belitu β-C_2S. Są to dwa składniki dominujące ilościowo w cemencie. W chemii cementu stosowane są następujące skróty wzorów chemicznych składników cementu zarówno bezwodnych, jak i po ich hydratacji: CaO-C, S-SiO_2, A- Al_2O_3, H- H_2O itd.

Analiza hydratacji poszczególnych krzemianów wapnia oraz cementu portlandzkiego wykazała, że skład uwodnionych krzemianów wapnia jest zmienny i zależy od wielu czynników technologicznych. Z tego względu w literaturze często używany jest uproszczony wzór uwodnionych krzemianów wapnia w postaci C-S-H, w którym pomija się wartości liczbowe między składnikami w składzie tlenkowym nie uwodnionych krzemianów wapnia. Wyróżnia się uwodnione krzemiany wapnia o małej zawartości tego pierwiastka, oznaczając je przez CSH (I) lub CSH (B), od uwodnionych krzemianów wapnia o dużej zawartości tego składnika – CSH (II) lub CSH (A).

W CSH (I) wartość C/S wynosi 0,8 ÷ 1,33, w CSH (II) wartość C/S wynosi około 1,7. Co do morfologii uwodnionych krzemianów wapnia występujących w zaczynie cementowym brak jest jednolitych poglądów. Najczęściej wyróżnia się formy włókniste, płytkowe, listkowe i tzw. zmięte folie. Według niektórych badaczy płytki stanowią pierwotne formy uwodnionych krzemianów wapnia, które w miarę upływu czasu przekształcają się w igły i włókna. W normalnych warunkach twardnienia alitu i belitu, C-S-H mają postać głównie włókien i charakteryzują się małym stopniem uporządkowania struktury wewnętrznej. Długość włókien dochodzi do 1 μm, a średnica zawiera się w granicach 50 ÷ 1000 Å (0,005 – 0,1 μm).

Podjęta w literaturze [2, 8] próba klasyfikacji C-S-H pod względem morfologii wyróżnia cztery typy tej fazy:

Typ I – pokrój włóknisty, długość włókien 0,5 ÷ 2 μm, średnica < 0,2 μm, zróżnicowana na długości włókien lekko zwężających się na końcach. Niekiedy cząstki tego typu wyglądają jak częściowo zwinięte arkusze, niektóre z nich mają formę rurek.

Typ II – stanowią C-S-H o budowie sieciowej, zwane też „morfologią plastra miodu". C-S-H w tej formie występują zwykle w zaczynie cementowym, rzadziej lub wcale w zaczynach wykonywanych z alitu C_3S lub belitu β-C_2S. Pojedyncze słupki, z których zbudowane są oczka sieci mogą mieć długość około 0,5 μm.

Typ III – charakterystyczny dla zaczynu cementowego. Są to małe, nieregularne, izometryczne lub spłaszczone ziarna, często o wielkości < 0,5 μm.

Typ IV – C-S-H, które w innych pracach nazywane są „produktem wewnętrznym"; są to utwory, które powstały w objętości zaczynu, w miejscach początkowo zajętych przez nie uwodnione ziarna cementu. Są one bardzo małe o wymiarach rzędu 0,1 μm.

Hydratacja nie uwodnionych krzemianów wapnia uwarunkowana jest obecnością innych faz cementu. Bardzo ważne są zawarte w cemencie alkalia i siarczany.

Jednym z ważniejszych czynników technologicznych, które mają wpływ na przebieg hydratacji jest wartość wskaźnika w:c. Z badań zaczynów o wartości wskaźnika w:c ≥ 0,5 wynika, że w stwardniałym zaczynie powstają C-S-H o wyraźnie krystalicznej budowie i przewadze włókien i igieł. W miarę obniżania wartości wskaźnika w:c krystaliczny charakter struktury zanika, a wymiary poszczególnych osobników stają się mniejsze. Dla zaczynu o wartości wskaźnika w:c = 0,075 charakterystyczne są przeważnie bardzo drobne, nieregularne lub zbliżone do kulistych cząstki tworzące zbitą masę, w której sporadycznie występują pory o średnicy około 300 Å. Oprócz uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H w stwardniałym zaczynie cementowym wyróżnia się około 30 różnych faz jako potencjalnych składników zhydratyzowanego cementu. W praktyce badawczej liczbę składników w stwardniałym zaczynie bez udziału kruszywa ogranicza się

zazwyczaj do kilkunastu. Są to oprócz uwodnionych krzemianów wapnia i reliktów klinkieru: wodorotlenek wapnia, uwodnione siarczanogliniany wapnia w postaci ettringitu i monosiarczanoglinianu wapnia, uwodnione gliniany i glinożelaziany wapnia heksagonalne i regularne, uwodnione karbogliniany wapnia o zmiennej zawartości wody oraz węglan wapnia, który może występować w trzech odmianach polimorficznych: kalcytu, aragonitu i vaterytu.

Wodorotlenek wapnia o nazwie mineralogicznej portlandyt w zaczynie cementowym tworzy się w reakcji krzemianów wapnia z wodą. Jego kryształy mają zazwyczaj postać płytek heksagonalnych o wielkości od 0,01 do 1 mm.

Uwodnione gliniany, siarczanogliniany i glinożelaziany wapnia. Uwodnione gliniany wapnia tworzą się przy hydratacji glinianu trójwapniowego (C_3A). Fazy te krystalizują w postaci kryształów regularnych oraz płytek heksagonalnych. Wielkość ich zazwyczaj jest mniejsza w porównaniu z płytkami wodorotlenku wapnia. W wyniku hydratacji glinożelazianowych faz klinkieru, powstają kryształy regularne $C_3(A,F)H_6$ i heksagonalne $C_4(A,F)H_{13}$. Jedyną stabilną formą uwodnionych glinianów i glinożelazianów wapnia jest postać regularna $C_3(A,F)H_6$.

W obecności siarczanów w trakcie hydratacji C_3A tworzą się uwodnione siarczanogliniany wapnia. Są to ettringit o wzorze $3CaO.Al_2O_3.3CaSO_4.30\text{-}33H_2O$ i monosiarczanu, o wzorze $3CaO.Al_2O_3.CaSO_4.12H_2O$. Hydratacja glinożelazianów wapnia w obecności siarczanów prowadzi do powstania analogów ettringitu i monosiarczanu, z podstawieniem glinu żelazem. Kryształy ettringitu występują w zaczynie najczęściej w postaci kryształów o pokroju igieł.

W porównaniu z uwodnionymi krzemianami wapnia typu C-S-H w zaczynie cementowym kryształy ettringitu są dłuższe i charakteryzują się stałą średnicą na całej długości.

Węglan wapnia w zaczynie cementowym występuje jako produkt karbonatyzacji jego składników, która następuje pod wpływem dwutlenku węgla i wilgoci zawartych w powietrzu. Procesowi temu ulegają wodorotlenek wapnia, uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H i ettringit. W zaczynie cementowym w betonie najczęściej występuje kalcyt jako produkt karbonatyzacji na powierzchni wyróżnionych składników zaczynu.

Pory są bardzo ważnym składnikiem zaczynu. Zazwyczaj oznacza się ich całkowitą zawartość, a także ich rozkład według wielkości, wymiar średni, promień lub średnicę.

Zgodnie z danymi z literatury [7, 8, 9], przyjmuje się szacunkowo, że w zaczynie cementowym o w:c = 0,5, znajdują się :

- uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H w postaci zhydratyzowanej, rentgenoamorficznej masy z mikrosporami o średnicy poniżej 10^{-7}mm w ilości: 55 –70%,
- wodorotlenek wapnia w postaci kryształów płytkowych wielkości od 0,01do 1mm w ilości: 20%,

- uwodnionych glinosiarczanów i glinianów wapnia w postaci kryształów wielkości od 1do 10 μm oraz innych podrzędnych ilościowo składników w ilości: 0%,
- Pory kapilarne w ilości 15% obj.

Możliwości identyfikacji wybranych składników zaczynu w betonie, przy wykorzystaniu metod instrumentalnych, zestawiono w tabeli 1.

Tabela 1. Możliwości identyfikacji składników stwardniałego zaczynu za pomocą wybranych metod instrumentalnych

Składnik zaczynu	**Metoda badań**			
	mikroskopia		**rentgenowska analiza dyfrakcyjna**	**termiczna analiza różnicowa (DTA, DTG i TG)**
	optyczna	**elektronowa**		
Relikty nie uwodnionych ziaren cementu	+	+	+	-
Żużel i popiół lotny	+	+	+ [*]	+ [*]
Uwodnione krzemiany wapnia typu C-S-H	-	+	+	+ [*]
Wodorotlenek wapnia (portlandyt)	+	+	+	+
Ettringit	-	+	+	-
Uwodnione glinożelaziny wapnia typu AFm	-	+	+	+ [*]
Węglan wapnia kalcyt aragonit vateryt	+	+	+ + + +	+

[*] − możliwość pośredniego oznaczenia danego składnika

2.2. Struktura porów i pustek w betonie

Zgodnie z definicją zawartą w PN-EN 480-11 [14], por powietrzny to „przestrzeń otoczona zaczynem cementowym, wypełniona powietrzem lub innym gazem wprowadzonym przed związaniem zaczynu”. Definicja ta nie obejmuje porów o wymiarach submikroskopowych, zwanych porami żelowymi. Norma ASTM C 457 [15] zawiera podobną definicję, informując jednocześnie, że pory powietrzne charakteryzują się średnicą większą niż dwa 2 μm. Podane definicje obejmują zarówno pory wprowadzone przypadkowo do betonu, jak i pory powstałe przy napo-

wietrzaniu betonu. Norma ASTM C 125 [16] informuje, że pory powietrzne przypadkowo „schwytane" w betonie mają średnice powyżej 1 mm oraz nieregularny kształt. Natomiast typowa średnica porów powstałych przy napowietrzeniu zawiera się w granicach 10-1000 μm, a kształt ich jest zbliżony do sferycznego.

W betonie występują różne rodzaje porów , które można klasyfikować według wymiarów i przyczyn powstawania, tabela 2.

W zaczynie cementowym wyróżnia się dwa podstawowe rodzaje porów: żelowe w przestrzeniach międzykrystalicznych i kapilarne. Pory żelowe stanowią część fazy C-S-H i są znacznie mniejsze od porów kapilarnych; ich wymiary zawierają się w granicach 1-2 nm. Pory żelowe zajmują około 55% całej objętości żelu. Nie uczestniczą one w zjawiskach przenikania wilgoci przez beton i nie wpływają na wytrzymałość betonu, natomiast decydują o skurczu i pełzaniu.

Tabela 2. Pory w zaczynie cementowym [9]

Klasyfikacja	**Wielkość**	**Przyczyny powstania**	**Znaczenie**
Duże pory	powyżej 500 μm	sztuczne napowietrzenie, niedostateczne zagęszczenie, brak właściwej pielęgnacji, nadmiar wody zarobowej	zmniejsza wytrzymałość
Pory powstałe w wyniku działania środka napowietrzającego	50−1250 μm zwykle poniżej 500 μm	sztuczne napowietrzenie	nieco zmniejsza wytrzymałość, podwyższa odporność na cykliczne zamrażanie
Pory kapilarne			
Makropory	powyżej 500 nm	pozostałości przestrzeni wypełnionych wodą w zaczynie	decydują o przepuszczalności i trwałości
Mezopory	(2,5−50) nm	pozostałości przestrzeni wypełnionych wodą, mniejsze pory rozmieszczone w C-S-H	zjawiska kapilarne powodują naprężenia podczas wysychania betonu
Mikropory	poniżej 2,5 nm	rozmieszczone w C-S-H	zjawiska kapilarne mogą występować podczas nawilżania i wysychania

2.3. Wpływ podwyższonej temperatury na strukturę i skład fazowy betonu

W literaturze istnieje wiele danych na temat wpływu krótkotrwałego nagrzewu na zmianę właściwości fizycznych i mechanicznych betonu. Istnieją jednak duże trudności porównywania tych danych ze sobą. Spowodowane to jest różnicami w metodach badań, a także zróżnicowaniem wieku i kształtu próbek, szybkością nagrzewu, okresem izotermicznego wygrzewania, stosowaniem lub brakiem obcią-

żenia przy nagrzewie, różnymi sposobami i szybkością chłodzenia. Zazwyczaj badania wpływu podwyższonej temperatury na beton prowadzi się w celu wykorzystania tych danych do oceny jakości betonu po pożarze.

Po pożarze konstrukcji, w zależności od wysokości temperatury i czasu działania ognia, beton zmienia swoją strukturę i skład fazowy, co determinuje zmianę jego charakterystyk wytrzymałościowych. Wysokość temperatury nagrzewu betonu w przekroju elementów betonowych lub żelbetowych zależy od temperatury w ognisku pożaru, a także od czasu trwania oddziaływania ognia. Zazwyczaj w warunkach laboratoryjnego nagrzewu próbek betonu nie bierze się pod uwagę warunków pożaru, a przede wszystkim przeważnie krótkotrwałego działania ognia, stosunkowo szybkiego stygnięcia betonu, na przykład przy gaszeniu wodą, nagrzewu i studzenia wodą w stanie obciążenia, możliwości eksploatacji konstrukcji po działaniu ognia.

Przy ogrzewaniu zaczynu w temperaturze do 1000˚C ulegają rozkładowi wszystkie produkty hydratacji i hydrolizy, a także karbonatyzacji cementu. W zależności od wysokości temperatury i czasu jej oddziaływania na zaczyn w betonie zarówno stopień odwodnienia zaczynu, jak i jego dekarbonatyzacji będzie zróżnicowany.

Zgodnie z Instrukcją ITB nr 279 [5] można oszacować wysokość temperatury, do której został nagrzany beton w trakcie pożaru lub oddziaływania wysokiej temperatury w warunkach laboratoryjnych, na podstawie badań makrostruktury betonu i zawartości w nim wybranych składników. Przykładowe dane o zmianach w strukturze i składzie betonu pod wpływem oddziaływania wysokiej temperatury na beton, przytoczono w tabeli 3.

W niniejszym opracowaniu, ze względu na brak danych dotyczących składu fazowego badanych próbek, przyjęto na podstawie literatury i doświadczenia własne możliwości występowania składników zaczynu w badanych próbkach po wygrzaniu ich do założonych temperatur (300, 600 i 800˚C), tabela 4.
Opierając się na danych zamieszczonych w tabelach 3 i 4 przeanalizowano wyniki obserwacji w SEM mikrostruktur próbek betonów wygrzewanych i nie wygrzewanych w wysokiej temperaturze. Próbki do badań pobrano zgodnie z opisem zamieszczonym w rozdziale 3.2.

Tabela 3. Wybrane dane o makrostrukturze i zawartości wody związanej i wodorotlenku wapnia w betonie po nagrzewie go w różnej temperaturze (dane dotyczą betonu laboratoryjnego o zawartości 380 kg cementu w 1 m^3) [5]

Rodzaj oznaczenia	**Wysokość temperatury** [°**C**]			
	do 120	**300**	**500**	**600**
1	2	3	4	5
Zabarwienie betonu: powierzchni przełamu	szare	jasnoszare	jasnoszare z odcieniem różowym	jasnoszare z odcieniem żółtym

1	2	3	4	5
Obecność makrospękań i innych defektów struktury	brak	nieliczne mikrorysy	rysy na granicy kruszywo gruba-zaczyn	kruszywo wyłupuje się z zaprawy i często ulega dalszemu rozkruszeniu pod słabym naciskiem
Przyczepność zaczynu do kruszywa	bardzo dobra	dobra	dostateczna, miejscami słaba	słaba
Wynik reakcji na przełamie: z HCl z fenoloftaleiną	 + +	 + +	 + +/-	 + -
Zawartość wybranych składników w zaczynie wyseparowanym z betonu, %: woda związana wodorotlenek wapnia	 13-15 5-7	 10-12 5-7	 5-9 do 4	 3-5 brak

Tabela 4. Trwałość wyróżnionych składników zaczynu cementowego w betonie w zakresie temperatur 20–800°C [5]

Temperatura nagrzewu betonu	**Przemiany fazowe zaczynu cementowego w betonie w zakresie temperatury 20–800** [°C]
do 200˚C	Częściowe odwodnienie ettringitu i początek odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H
do 300˚C	Zakończenie procesu odwodnienia ettringitu i kontynuacja odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H
do 600˚C	Kontynuacja odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H i zakończenie procesu dehydroksylacji portlandytu $Ca(OH)_2$
do 800˚C	Kontynuacja odwodnienia uwodnionych krzemianów wapniowych typu C-S-H i częściowy rozkład węglanu wapnia

3. Przygotowanie próbek do badań

3.1. Próbki do badań wytrzymałości na ściskanie

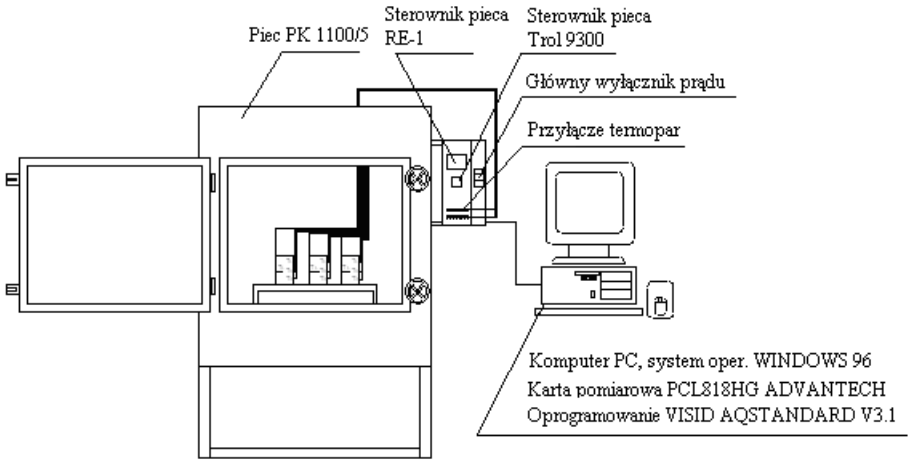
Badaniom poddano próbki betonu klasy C30/37, wykonane z cementu CEM I 32,5 z kruszywem żwirowym, które poddano wygrzewaniu w temperaturze: 300, 600 i 800ºC. Szczegółowe dane dotyczące składu betonu zestawiono w tabeli 5. Wszystkie składniki betonu spełniały wymagania właściwych norm.

Próbki w postaci walców o średnicy 100 mm i wysokości 200 mm dojrzewały 28 dni w warunkach normowych. Następnie próbki dojrzewały w warunkach laboratoryjnych przez okres pół roku. Po tym okresie próbki zostały poddane wygrzewaniu w wysokiej temperaturze w odpowiednio przystosowanym do tego celu

średniotemperaturowym elektrycznym piecu komorowym typu PK 1100/5, wyposażonym w komputer z oprogramowaniem do rejestracji temperatur oraz sterowanie procesem nagrzewania. Schemat stanowiska pokazano na rys. 1. Rozmieszczenie próbek betonowych z zamontowanymi termoparami przedstawiono na rys. 2.

Tabela 5. Skład mieszanki betonowej dla betonu klasy C30/37

Składniki	**Jednostka miary**	**Beton klasy C30/37**
1	2	3
Cement CEM I 32,5 R	[kg/m^3]	399
Piasek wiślany 0,2 mm	[kg/m^3]	649
Żwir Jeziorki 2/16 mm	[kg/m^3]	1281
Plastyfikatory Chrysofluid CE40,	% mc	1
Woda	[dm^3]	143
W/C	-	0,358



Rys. 1. *Średniotemperaturowy piec elektryczny typu PK 1100/05* [11]

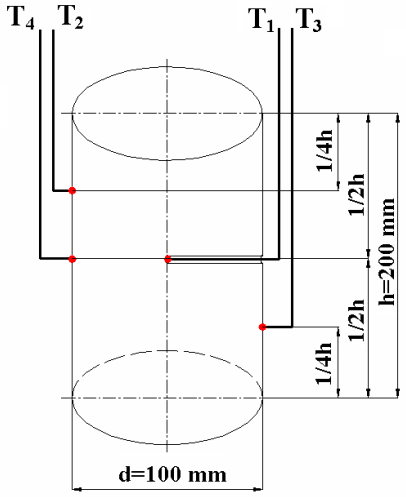
Badania próbek betonu wykonano na maszynie hydraulicznej EDZ–100 przystosowanej do badania wytrzymałości na ściskanie z zamontowanym czujnikiem do pomiaru siły. Maszyna hydrauliczna oraz próbki betonowe spełniały wymagania normowe [12, 13]. Przygotowaną do badania wytrzymałości próbkę pokazano na rys. 3.

Rys. 2. *Próbki betonowe przygotowane do wygrzewania z zamontowanymi termoparami pomiarowymi* [11]

Rys. 3. *Widok próbki betonowej przygotowanej do badania wytrzymałości* [11]

Proces nagrzewania próbek przebiegał według tzw. krzywej standardowej obrazującej narastanie temperatury w trakcie znormalizowanego pożaru. Temperatury stosowane w badaniach znajdowały się w zakresie od 20 do 1000°C. Temperaturę mierzono za pomocą trzech termopar zewnętrznych (T_2, T_3, T_4) oraz termopary wewnętrznej (T_1). Rozmieszczenie termopar pokazano na rys. 4.

Próbki umieszczono w piecu w liczbie 5 szt. i wygrzewano odpowiednio w wysokiej temperaturze: 300°C, 600°C, 800°C, 1000°C do momentu wyrównania temperatur na termoparach pomiarowych (T_1, T_2, T_3, T_4).



Rys. 4. *Próbka betonowa z rozmieszczonymi termoparami pomiarowymi* [11]

W czasie badań dążono do tego, aby rozkład temperatury w piecu był zbliżony do warunków termicznych standardowego pożaru, które można przedstawić za

pomocą znormalizowanej krzywej „temperatura – czas" obrazującej warunki termiczne w piecu badawczym przy ustalaniu odporności ogniowej elementów budowlanych metodą eksperymentalną, opisaną za pomocą wzoru (3.1) [1]:

$$T = 20 + 345 \cdot \log(8 \cdot t + 1) \tag{3.1}$$

gdzie:
T – temperatura [°C],
t – czas [min].

Ustalając program i warunki badań dążono do tego, aby wyniki badań poza wartościami poznawczymi miały również znaczenie aplikacyjne. Przy ustalaniu metodą numeryczną rozkładów temperatur na różnej głębokości płyty betonowej przyjęto, że rozkład temperatury na powierzchni płyty betonowej można określić za pomocą zależności empirycznej opisanej wzorem [1].

$$T_p = 1250 - (1250 - T_o) \cdot erf(x) \frac{K}{2 \cdot \sqrt{t}} \tag{3.2}$$

gdzie:
K – współczynnik materiałowy, uzależniony od gęstości materiału,
t – czas trwania pożaru [h],
To – temperatura początkowa powierzchni płyty [°C],
Tp – temperatura powierzchni płyty od strony grzania [°C],
erf(x) – funkcja błędów Gaussa, nie mająca skończonego rozkładu na funkcje elementarne.

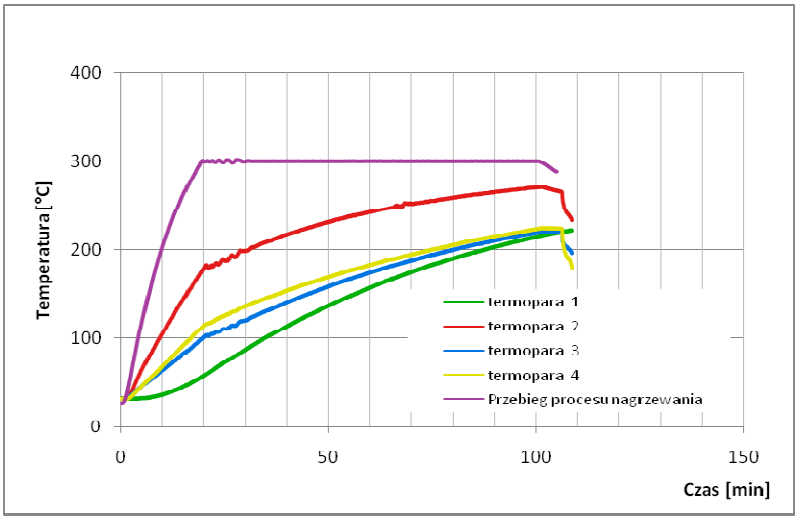
$$erf(x) = \frac{2}{\pi} \int_0^x e^{-x^2} dx \tag{3.3}$$

Znajomość przestrzenno-czasowego rozkładu temperatur w elementach konstrukcji budowlanych w czasie trwania pożaru, niezbędną do oceny zachowania się tych elementów podczas pożaru ustalono metodą numeryczną posługując się uproszczonym modelem matematycznym i fizycznym. Założony rozkład „temperatura-czas" odpowiada rozkładowi temperatury w płycie betonowej na głębokości 15 mm [1].

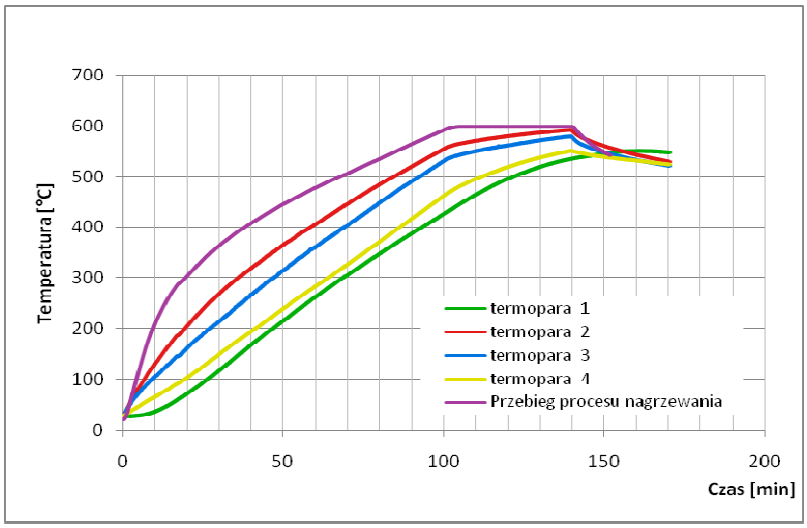
Podczas wygrzewania próbek betonowych C30/37 w temperaturze 1000°C uległy one poważnym zniszczeniom (rys. 5). W związku z powyższym graniczną temperaturę wygrzewania ustalono na 800°C.

Rzeczywiste rozkłady temperatur występujące w miejscu rozmieszczenia termopar (na zewnątrz próbki – termopary zewnętrzne T_2, T_3, T_4 oraz wewnątrz próbki – termopara wewnętrzna T_1) pokazano przykładowo na rys. 6–8.

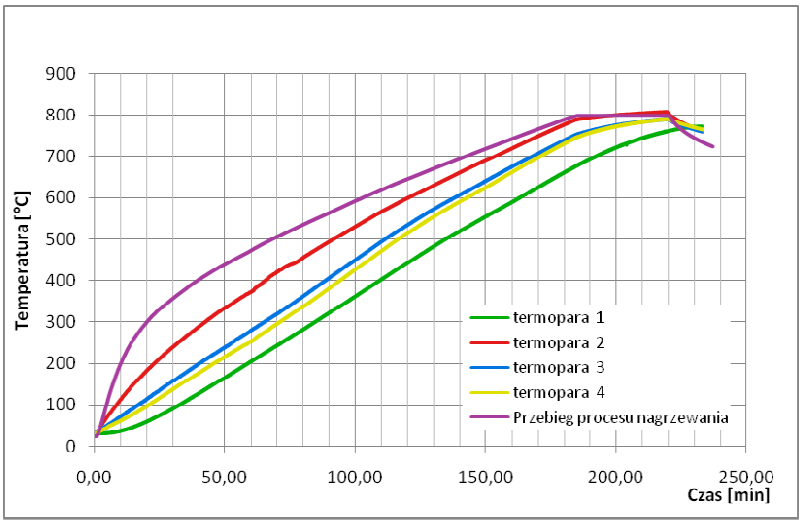
Rys. 5. *Próbki betonu klasy C30/37 po wygrzaniu w temperaturze 1000 °C* [11]



Rys. 6. *Przebieg procesu nagrzewania wsadu pieca − temperatura 300°C* [11]



Rys. 7. *Przebieg procesu nagrzewania wsadu pieca − temperatura 600°C* [11]



Rys. 8. *Przebieg procesu nagrzewania wsadu pieca − temperatura 800°C* [11]

Czas wygrzewania próbek był zależny od zaprogramowanego programu badań, celem którego było wyrównanie temperatury w całej próbce. Wysokość temperatury kontrolowano za pomocą termopar rozmieszczonych zgodnie z rys. 4.

Po wygrzewaniu próbki studzono wraz z piecem, po ostygnięciu poddano je badaniu wytrzymałości na ściskanie.

3.2. Preparaty do badań makro- i mikrostruktury oraz składu fazowego

Z próbek nie poddanych badaniom wytrzymałości wycięto ze środka plastry o grubości około 10 mm za pomocą piły diamentowej. Przy opracowywaniu toku postępowania przy wykonywaniu preparatów z badanych betonów próbki pobierano zarówno z plasterków wyciętych z całych próbek, jak i fragmentów próbek pozostałych po badaniu wytrzymałości na ściskanie. Zarówno jeden, jak i drugi sposób ma swoje zalety i wady. Biorąc pod uwagę fakt, że wycinanie plasterków z próbek betonu wymaga ponownego nawilżania próbek, celowe jest wykorzystywanie fragmentów próbek po badaniu wytrzymałości na ściskanie. Z fragmentów tych próbek wykonano świeże przełamy, które naklejono na stoliki preparatowe, a następnie pokrywano je warstwą węgla o grubości około 10 nm w urządzeniu Baltec SCD 005 z przystawką CEA 035. Powierzchnia preparatów poddana obserwacjom w SEM wynosiła nie mniej niż 0,5 cm^2. Analizę mikroskopową wykonano w skaningowym mikroskopie elektronowym typu LEO 1530, produkcji niemieckiej firmy Zeiss. Zakres stosowanych powiększeń od 200 do 50000 razy. Badaniom poddano następujące próbki betonu: bez ogrzewania, które oznaczono 1F/20, po ogrzewaniu w 300ºC − 1F/300, w 600 ºC − 1F/600 i w 800 ºC − 1F/800.

4. Wyniki badań

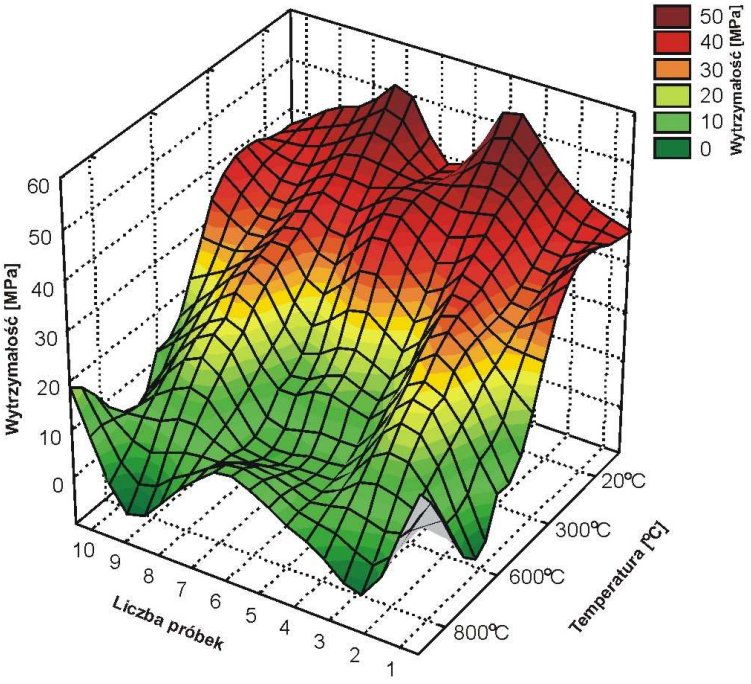
4.1. Opracowanie statystyczne wyników badań

Wytrzymałość na ściskanie badano na próbkach walcowych o wymiarach nominalnych 100/200 mm. Próbki przechowywano do czasu badania (czyli wieku betonu) 28 dni w warunkach laboratoryjnych, tj. t = 18 +/– 2°C i RH ≥ 95%. Przebieg formowania i badania próbek był zgodny z wymaganiami norm. W każdym punkcie pomiarowym (20, 300, 600, 800°C) zbadano po 10 próbek. W tabeli 6 przedstawiono parametry regresji wytrzymałości (f_{ci}) badanego betonu.

Tabela 6. *Parametry regresji wytrzymałości (f_{ci}) betonu C30/37*

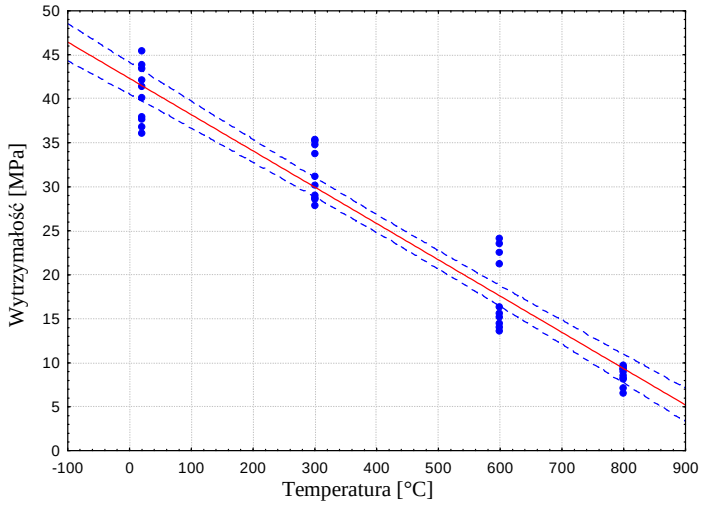
1.	**Parameter**	**Value**
	Multiple R	0,9688
	Multiple R2	0,9387
	Adjusted R2	0,9371
	F(1,38)	581,5415
	p	0,0000
	Std.Err. of Estimate	3,2031
2.	1	2

Na rys. 9 przedstawiono rozkład uzyskanych wytrzymałości (f_{ci}) badanego betonu. Otrzymana topografia wykresu wskazuje na podobieństwo rozkładu wyników w grupach. Kształt płaszczyzny wykresu wskazuje na spadek wytrzymałości w kolejnych interwałach temperatury.



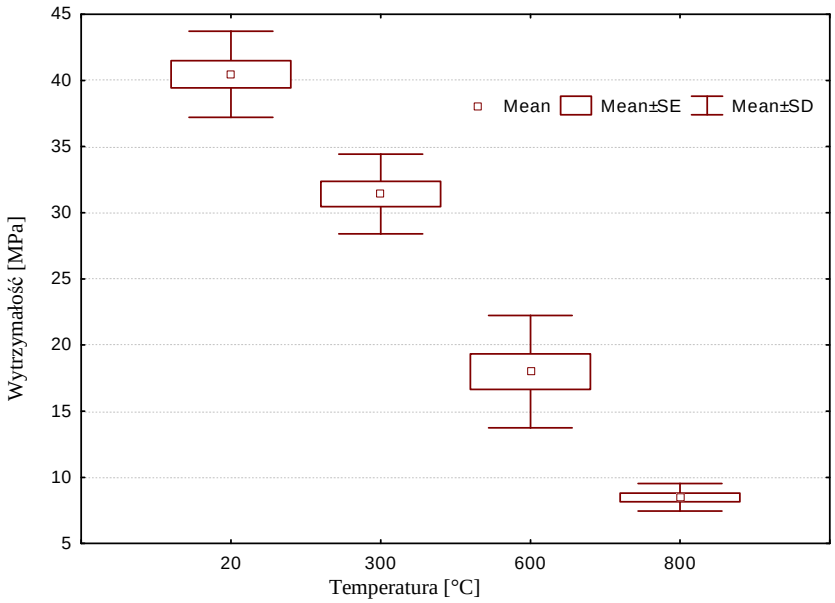
Rys. 9. *Wyniki badań wytrzymałości betonu C30/37*

Na rys. 10 przedstawiono przebieg linii trendu oraz poziom ufności. Wartość współczynnika determinacji jest na wysokim poziomie (tab. 6) wskazuje to na wysoką jakość dopasowania rzeczywistej regresji wytrzymałości z kierunkiem linii trendu [4, 6,].



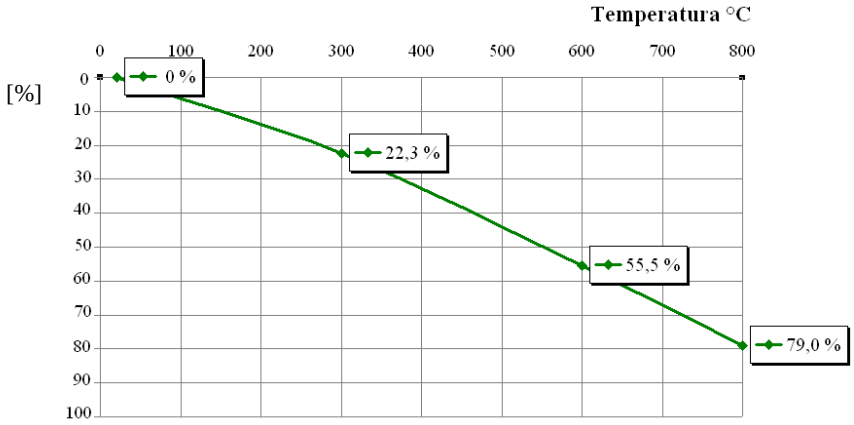
Rys. 10. *Regresja wytrzymałości betonu C30/37 pod wpływem wygrzewania termicznego*

Na wykresach „ramka–wąsy” (rys. 11) przedstawiono graficznie miary zmienności i wartości średnich analizowanych grup zmiennych.



Rys. 11. *Miary zmienności i wartości średnich analizowanych grup zmiennych*

Otrzymane wyniki przedstawiono w formie wykresu (rys. 12), obrazującego procentowy spadek wytrzymałości betonu klasy C30/37 w funkcji temperatury.



Rys. 12. *Spadek procentowy wytrzymałości betonu klasy C30/37*

Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie badanych betonów zestawiono w tabeli 7.

Tabela 7. Wyniki badań wytrzymałości na ściskanie betonu klasy C30/37 wygrzewanego w wysokiej temperaturze

Temperatura [°C]	f_{cm} [MPa]	f_{max} [MPa]	f_{min} [MPa]
20°C	40,45	45,33	36,06
300°C	31,41	35,27	27,76
600°C	17,99	24,06	13,50
800°C	8,49	9,68	6,49

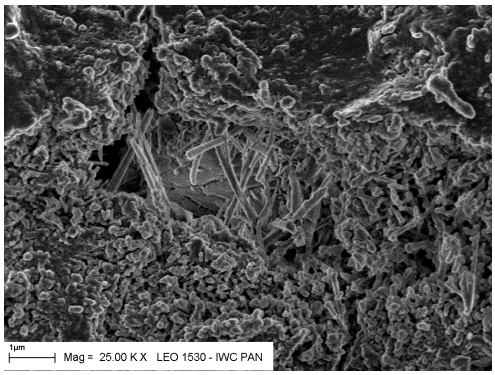
4.2. Makrostruktura betonu i mikrostruktura zaczynu w betonie

W niniejszym opracowaniu podano skrócone zestawienie wybranych cech szczególnych makro betonu i mikrostruktury zaczynu w badanych próbkach, związanych z określoną temperaturą nagrzewu próbek, uzyskanych z obserwacji makroskopowych i mikroskopowych w SEM. Analiza makroskopowa objęła wyniki obserwacji próbek okiem nieuzbrojonym. Analiza w SEM była prowadzona najczęściej w powiększeniach od 100 do 25000 razy, sporadycznie wykonywano obserwacje w powiększeniu 50000 razy i większym (tab. 8). Charakterystyczne fotografie w SEM zaczynów w badanych próbkach betonu zamieszczono na rys. 13−18.

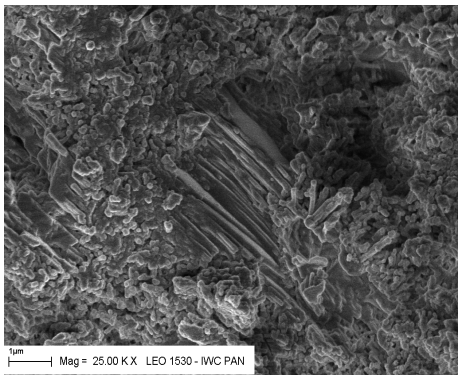
Tabela 8. Wybrane cechy struktury betonu C30/37 powstałej pod wpływem działania zróżnicowanej temperatury

Oznaczenie próbki, temperatura nagrzewu	Wybrane cechy struktury zaczynu w próbkach betonu
1F/20, 20ºC	W skali makroskopowej struktura zwarta. W mikrostrukturze zaczynu wyróżniono: drobnoporowatą, drobnoziarnistą, a miejscami drobnowłóknistą masę złożoną z uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H o wielkości do 0,5μm, kryształy wodorotlenku wapnia w postaci stosunkowo dużych tabliczek o zarysach sześciokątnych, budowie warstwowej i wielkości od 2 do 6 μm, kryształy ettringitu, przeważnie jako skupiska igiełkowatych postaci, o długości do 2 μm i średnicy około 0,2 μm oraz relikty nie uwodnionego klinkieru cementu portlandzkiego w postaci ziaren nieregularnym kształcie i częściowo skorodowanych powierzchniach.
1F/300, 300ºC	W skali makroskopowej struktura zwarta. W mikrostrukturze zaczynu wyróżniono: drobnoporowatą i drobnoziarnistą, a miejscami masę złożoną z uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H o wielkości do 0,5 μm, kryształy wodorotlenku wapnia w postaci stosunkowo dużych tabliczek o zarysach sześciokątnych, budowie warstwowej i wielkości do 4 μm, nie stwierdzono obecności kryształów ettringitu, relikty nie uwodnionego klinkieru cementu portlandzkiego występują w postaci większych ziaren o nieregularnym kształcie.

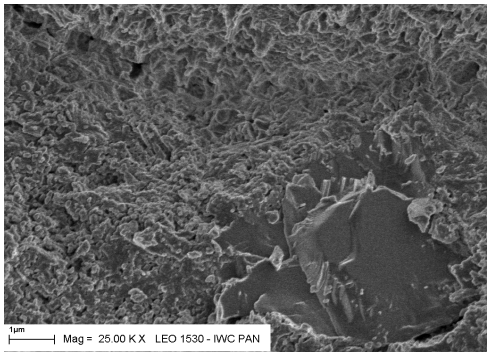
Oznaczenie próbki, temperatura nagrzewu	**Wybrane cechy struktury zaczynu w próbkach betonu**
1F/600, 600ºC	W skali makroskopowej beton wykazuje rysy, kruszywo wyłupuje się z zaprawy, a zaczyn ulega dalszemu rozkruszeniu pod słabym naciskiem. Mikrostruktura zaczynu jest silnie porowata, wyróżniono w niej: masę złożoną z uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H w postaci drobnych, jakby rozmytych płytek o wielkości od 0,1 do 0,7 μm, kryształy wodorotlenku wapnia, w postaci stosunkowo dużych, sześciokątnych tabliczek o zarysach rozmytych, częściowo odkształconych, budowie warstwowej i wielkości do 4 μm, nie stwierdzono obecności kryształów ettringitu, relikty nie uwodnionego klinkieru cementu portlandzkiego występują w postaci większych ziaren o nieregularnym kształcie.
1F/800, 800ºC	W skali makroskopowej beton wykazuje liczne rysy i dezintegruje się pod słabym naciskiem. Mikrostruktura zaczynu jest silnie porowata, wykazuje też dezintegrację z równoczesną wyraźną krystalizacją w mikroobszarach włóknistych kryształów, morfologicznie podobnych do ettringitu, o długości do 1 μm i zróżnicowanej grubości od 0,1 do 0,5 μm oraz kryształów w postaci pojedynczych płytek o pokroju heksagonalnym i wielkości od 0,5 do 1 μm. Identyfikacja tych dwóch, nowo powstałych składników zaczynu wymaga wykonania rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej. Relikty nie uwodnionego klinkieru cementu portlandzkiego występują w postaci większych ziaren o nieregularnym kształcie i licznych porach, widocznych na powierzchni ziaren, prawdopodobnie po wytrawionych termicznie produktach hydratacji.



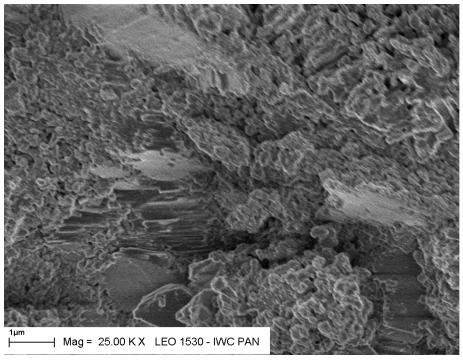
Rys. 13. *Zaczyn w betonie 1F/20. Produkty hydratacji cementu C-S-H i ettringit (E)*



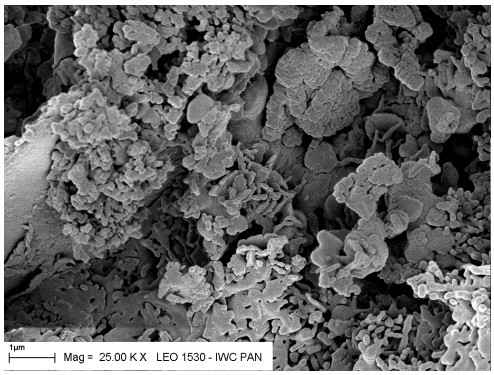
Rys. 14. *Zaczyn w betonie 1F/20. C-S-H i portlandyt (CH)*



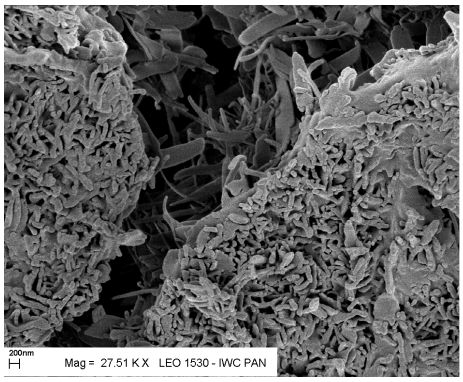
Rys. 15. *Zaczyn w betonie 1F/300. C-S-H i relikt klinkieru (K)*



Rys. 16. *1F/600. Wytrawione termicznie C-S-H i ulegający rozkładowi portlandyt (CH)*



Rys. 17. *1F/800. Nowo powstałe produkty w zaczynie cementowym*



Rys. 18. *1F/800. Nowo powstałe produkty w zaczynie cementowym*

4.3. Skład fazowy zaczynu w betonie

W zaczynie wyseparowanym z betonu bez ogrzewania wyróżniono następujące składniki:

- nie uwodnione relikty klinkieru, zawierające nie uwodniony alit i belit,
- portlandyt,
- ettringit,
- kalcyt,
- relikty kruszywa w postaci kwarcu i skaleni.

W zaczynie wyseparowanym z betonu po ogrzaniu do 800°C wyraźnie obniża się ilość portlandytu i ettringitu − do wartości śladowych. Do separatu przedostaje się więcej reliktów kruszywa.

5. Wnioski i podsumowanie wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych obserwacji makroskopowych okiem nie uzbrojonym i mikroskopowych w SEM próbek betonów, poddanych wygrzewaniu w wysokiej temperaturze (300, 600 i 800ºC) i porównawczo dojrzewających w temperaturze 20ºC można stwierdzić:

1. W skali makroskopowej badane próbki betonu nie poddawane działaniu wysokiej temperatury i wygrzewane w temperaturze 300ºC nie wykazują istotnych różnic między sobą, charakteryzując się zwartą strukturą.
2. Wygrzewanie próbek w 600ºC powoduje powstanie rys i osłabia kontakty kruszywo-zaczyn w betonach.
3. Wygrzewanie próbek w temperaturze 800ºC pogłębia proces powstawania rys i spękań w próbkach, a nawet doprowadza w niektórych do ich częściowej dezintegracji pod słabym naciskiem.
4. W zaczynach bez ogrzewania wyróżnia się drobnoporowatą, drobnoziarnistą, miejscami drobnowłóknistą masę zhydratyzowanego cementu, złożoną z uwodnionych krzemianów wapnia typu C-S-H o wielkości do 0,5 μm, tabliczkowate kryształy portlandytu o wielkości do 6 μm, często większych, wydłużone kryształy ettringitu o długości do 2 μm oraz relikty nie uwodnionych ziaren klinkieru w postaci większych ziaren o kształcie nieregularnym i wielkości od kilkunastu do kilkudziesięciu mikrometrów.
5. W skali mikroskopowej stwierdzono duże podobieństwo zaczynów w próbkach betonu nie poddawanych działaniu wysokiej temperatury i wygrzewanych w temperaturze 300°C.
6. Wygrzewanie próbek betonu w temperaturze 300ºC powoduje wzrost porowatości zaczynu i brak kryształów ettringitu. Wygrzewanie próbek betonu w temperaturze 600 i 800ºC wpływa na dalszy wzrost porowatości zaczynu i powoduje pojawienie się składników w postaci włóknistych kryształów, podobnych do ettringitu i płytek, podobnych do portlandytu, tylko mniejszych, o wielkości do 1 μm.
7. Zmianom makro- i mikrostruktury betonu wygrzewanego w 300ºC towarzyszy spadek wytrzymałości na ściskanie o 22,3%, w porównaniu z próbkami nie poddawanymi działaniu tej temperatury. Zmianom makrostruktury i mikrostruktury betonu wygrzewanego w temperaturze 600 i 800ºC, towarzyszą spadki wytrzymałości na ściskanie, które odpowiednio wynoszą dla temperatury 600ºC przeszło 50%, a dla temperatury 800ºC około 80% (rys. 12).
8. Z parametrów regresji (tab. 6) oraz poziomów ufności rozkładu można wnioskować o wysokiej jakości dopasowania rzeczywistej regresji z modelową linią trendu.

S U M M A R Y

Zoja BEDNAREK,
Róża KRZYWOBŁOCKA-LAURÓW,
Tomasz DRZYMAŁA

EFFECT OF HIGH TEMPERATURE ON THE STRUCTURE, PHASE COMPOSITION AND STRENGTH OF CONCRETE

The assumptions were a basis for a multidirectional analysis which enabled determining of the concrete strength changes due to increase of temperature and heating time. The research results show that heating time reduces the strength properties of the C30/37 class concrete. Concrete structure has been examined by scanning electron microscope.

PIŚMIENNICTWO

1. Bednarek Z.: Studium wpływu nieustalonych warunków termicznych na stosowane przy ocenie bezpieczeństwa pożarowego konstrukcji parametry wytrzymałościowe stali budowlanych. „Zeszyty Naukowe SGSP" 1992, nr 1(10).
2. Diamond S., Lachowski E. E.: On the Morphology of Type III C-S-H. „Cement and Concrete Research" 1980, vol. 10, nr 5.
3. Diamond S.: Cement Paste Micostructure – an Overview at Several Levels. Proc. of a Conference on Hydraulic Cement Paste: their Structure and Properties, Sheffield 1976.
4. Draper N. R., Smith H.: Analiza regresji stosowana. PWN, Warszawa 1973.
5. Jarmontowicz A., Krzywobłocka-Laurów R.: Wytyczne szacowania temperatury betonu po nagrzewie na podstawie badań laboratoryjnych. Instrukcja nr 279, Wyd. ITB, Warszawa 1986.
6. Kendall M. G., Buckland W. R.: Słownik terminów statystycznych. PWN, Warszawa 1986.
7. Krzywobłocka-Laurów R.: Badania składu fazowego betonu. Instrukcja nr 357/98, Wyd. ITB, Warszawa 1998.
8. Taylor H. F. W.: The Chemistry of Cements, Academic Press, London and New York 1964, vol. 1, vol. 2.
9. Praca zbiorowa pod redakcją A. M. Brandta i J. Kasperkiewicza: Metody diagnozowania betonów i betonów wysokowartościowych na podstawie badań strukturalnych. Wyd. IPPT PAN, Warszawa 2003.
10. Praca zbiorowa pod redakcją A. Jarmontowicz: Metodyka kompleksowych badań laboratoryjnych betonów lekkich. Wyd. ITB, Warszawa 1983.
11. Praca naukowo-badawcza: Wpływ temperatur występujących podczas pożaru na wybrane parametry wytrzymałościowe wibrobetonu. S/E – 422/8/2007, I Etap, kierownik naukowy Z. Bednarek, SGSP, Warszawa 2008.

12. PN-EN 12390-1:2001 Badania betonu. Część 1: Kształt, wymiary i inne wymagania dotyczące próbek do badania i form.
13. PN-EN 12390-4:2001 Badania betonu. Część 4: Wytrzymałość na ściskanie. Wymagania dla maszyn wytrzymałościowych.
14. PN-EN 480-11:2008 Domieszki do betonu, zaprawy i zaczynu. Metody badań. Część 11: Oznaczanie charakterystyki porów powietrznych w stwardniałym betonie.
15. ASTM C 457-90 Standard test method for microscopical determination of parameters of the air-void system in hardened concrete.
16. ASTM C 125-88 Standard terminology relating to concrete and concrete aggregates.