# EFEITO DAS ALTAS TEMPERATURAS NA ESTRUTURA DE POROS DE ARGAMASSAS DE CIMENTO PORTLAND REFORÇADAS POR FIBRAS POLIMÉRICAS<sup>1</sup>

Ramón Alves Botelho<sup>2</sup> Evandro Tolentino<sup>3</sup> Fernando Soares Lameiras<sup>4</sup> Sérgio Carneiro dos Reis<sup>5</sup>

### Resumo

A degradação térmica a 300°C e 600°C de argamassas de cimento Portland foi investigada. O traço utilizado na produção das argamassas foi 1:3 e o fator água cimento foi 0,48. Análises de adsorção de nitrogênio e picnometria a hélio foram utilizadas. Foi utilizado também um modelo computacional para a avaliação qualitativa da conectividade da estrutura de poros. O modelo considera que os poros são cilíndricos. Os resultados de superfície específica obtidos por adsorção de nitrogênio revelaram a degradação das argamassas com a temperatura dos tratamentos térmicos. A amostra com fibra submetida a 300°C apresentou um maior valor de superfície específica se comparada com a amostra sem fibra. A conectividade das amostras aumentou com a temperatura dos tratamentos térmicos. Palavras-chave: Adsorção de nitrogênio; Argamassa; Conectividade; Fibras; Picnometria a hélio.

## EFFECT OF HIGH TEMPERATURE ON PORE STRUCTURE OF PORTLAND CEMENT MORTARS REINFORCED BY POLYMERIC FIBERS

#### Abstract

Thermal degradation of Portland cement mortars was investigated. The thermal treatment temperatures were 300°C and 600°C. The mix proportion was 1:3 and w/c ratio was 0.48. Nitrogen sorption and helium picnometry analyses were used. A geometric modeling considering pore with cylindrical shape was also used in order to do quantitative evaluation of pore structure's connectivity. The nitrogen sorption surface area showed thermal degradation of the mortars by high temperature. The mortar produced with fiber and submitted to 300°C presented higher surface area results when compared to the mortar produced without fiber. The samples connectivity increased with thermal treatment temperature.

Key words: Nitrogen sorption; Mortar; Connectivity; Fiber; Helium picnometry.

- <sup>2</sup> Graduando em Engenharia de Materiais (Unileste-MG).
- <sup>3</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas (Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CNEN/*CDTN*).
- <sup>4</sup> Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Minas (Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CNEN/CDTN).
- <sup>5</sup> Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Minas (Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear-CNEN/CDTN).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Contribuição técnica ao 64 ° Congresso Anual da ABM, 13 a 17 de julho de 2009, Belo Horizonte, MG, Brasil.

## 1 INTRODUÇÃO

Uma argamassa pode ser definida como sendo a mistura entre um aglomerante, tal como o cimento, a cal e o gesso; um agregado miúdo, tal como a areia ou o pó de pedra; e a água. Em sua composição ela se difere da pasta de cimento por apresentar partículas de pequenas granulometrias; e do concreto, por não apresentar agregados graúdos, como a brita. A argamassa é mais comumente preparada com cimento Portland, areia e água.<sup>(1)</sup> Fibras também podem ser utilizadas na preparação de uma argamassa. As fibras utilizadas podem ser de aço, vidro ou polipropileno.

É importante considerar o tempo de cura do material como determinante para sua microestrutura final. O processo consiste na manutenção de umidade e temperatura em concretos frescos durante período determinado após moldagem, para garantir satisfatória hidratação dos materiais cimentícios e formalizar o endurecimento do concreto.<sup>(2)</sup>

A porosidade, que pode ser definida como a razão, usualmente expressa em percentagem, do volume de vazios pelo volume total do material<sup>(2)</sup>, é um fator importante na determinação de propriedades mecânicas de um sólido. Isto não é surpreendente em vista da influência da porosidade nas propriedades da maioria dos materiais.<sup>(3)</sup> Muitas partículas minerais naturais contêm interstícios, microfissuras e poros. Esses defeitos variam largamente em tamanho e estrutura, e podem ou não serem acessíveis pela superfície.<sup>(4)</sup>

A técnica de adsorção de nitrogênio pode ser utilizada para estimar a porosidade de materiais sólidos, apesar da controvérsia existente a respeito dos valores de área superficial e porosidade medidos através dessa técnica, por talvez não representarem a superfície real (ou inteira) da amostra.<sup>(5)</sup> A técnica consiste na formação de uma ou mais camadas de moléculas de gases (no caso, nitrogênio) na superfície de um sólido, tal como o como cimento, a pasta de cimento, ou os agregados.<sup>(2)</sup>

Outra propriedade importante do material cimentício que pode ser utilizada como parâmetro, em conjunto com a porosidade, para ponderar sobre a estrutura de poros do sólido é sua densidade, que é obtida a partir do volume de poros abertos do material, medido por adsorção de nitrogênio. Para se avaliar a densidade esquelética de amostras sólidas pode-se utilizar a técnica de picnometria à hélio, que consiste basicamente em injetar gás hélio em uma câmara contendo a amostra e calcular o volume através da diferença de pressão, em relação à pressão padrão, obtida quando da passagem do gás pela câmara vazia e através da equação da Lei dos Gases Ideais.<sup>(6)</sup> A densidade esquelética é definida como sendo a razão entre a massa das partículas discretas de um sólido pela soma dos volumes do sólido e de seus poros fechados.<sup>(7)</sup>

Ocasionalmente, as edificações que contém os reatores nucleares das usinas nucleares podem ser submetidas a altas temperaturas, em caso de acidentes. Na maioria das vezes tais temperaturas produzem considerável dano nas estruturas de concreto armado.<sup>(8)</sup> A adição de fibras poliméricas produz um efeito benéfico, se os concretos de cimento Portland forem submetidos a altas temperaturas. A degradação das fibras devido ao aquecimento produz poros conectados com a superfície, que permitem a migração do vapor formado para o exterior. Isso reduz (ou mesmo elimina) o risco do estilhaçamento explosivo das estruturas de concreto.<sup>(9)</sup>

A conectividade por unidade de volume é um importante parâmetro topológico da estrutura de poros de materiais. Este parâmetro, que representa o quão interligada é uma estrutura de poros, pode ser relacionado com algumas propriedades, por exemplo, a permeabilidade, a capacidade de imobilização de rejeitos, ou a facilidade de favorecer a catálise.<sup>(6)</sup>

Torna-se importante o conhecimento da estrutura de poros residual de concretos de cimento Portland, determinadas na temperatura ambiente, após os concretos terem sido submetidos a altas temperaturas. Com base nos valores de densidade e porosidade do material ensaiado pode-se estipular a estrutura de poros do mesmo, bem como sua permeabilidade, ou seja, a conectividade interna de seus poros, objeto de estudo deste trabalho. Argamassas foram estudadas nesse trabalho por apresentarem estruturas de poros similares às dos concretos.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

Foram confeccionados corpos de prova de argamassa de cimento Portland, utilizando o cimento CPIII-40-RS da empresa Cauê, com e sem a adição de fibras de polipropileno. A composição adotada, elaborada de acordo com a norma técnica NBR 7215:1996,<sup>(10)</sup> foi de 1:3 (segundo a NBR 7214:1982<sup>(11)</sup>) e relação água/cimento de 0,48. A quantidade de cimento foi de 400 kg/m<sup>3</sup>. As fibras de polipropileno utilizadas, fabricadas pela empresa Fitesa, apresentavam o comprimento de 20 mm. As fibras foram adicionadas na proporção volumétrica de 800 g/m<sup>3</sup>. Para a confecção dos corpos de prova foram utilizados moldes metálicos cilíndricos normalizados com as dimensões de 50 mm de diâmetro por 100 mm de altura. A Tabela 1 descreve os materiais e quantidades utilizadas para elaboração das argamassas.

Material	Quantidade (m <sup>3</sup> )	
	Com fibra	Sem fibra
Cimento	400 kg	400 kg
Água	192	192
Areia	1.200 kg	1.200 kg
Fibra	800 g	_

Tabela 1. Formulações das argamassas por m<sup>3</sup>

As confecções dos corpos-de-prova ocorreram da seguinte forma: três foram confeccionados com adição de fibra de polipropileno (S1, S3 e S5) e três sem a adição da fibra (S2, S4 e S6). Os corpos de prova foram mantidos em seus respectivos moldes durante 24 horas, cobertos com um vidro plano. Depois de desmoldados, permaneceram submersos em água completando 28 dias de cura úmida. Posteriormente, algumas amostras foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos, conforme a Tabela 2. A taxa de aquecimento utilizada foi de 1°C/min. O tempo de encharque na temperatura máxima foi de 3 horas. Esse tratamento térmico simula uma condição de acidente para uma estrutura de concreto.<sup>(12,13)</sup>

Tabela 2. Classificação das amostras por tratamento térmico.

	Amostras	Tratamento térmico	
SEM FIBRA	S1	Sem tratamento térmico	
	S3	300ºC	
	S5	600ºC	
	S2	Sem tratamento térmico	
COM FIBRA	S4	300ºC	
	S6	600ºC	

Com o auxílio de um pistilo as amostras foram fragmentadas em pequenos pedaços num grau de ágata, selecionadas e isoladas do meio externo através de um filme polimérico, para evitar a carbonatação.<sup>(14,15)</sup>

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Materiais e Combustível Nuclear, no campus da Comissão Nacional de Energia Nuclear/Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CNEN/CDTN), em Belo Horizonte. Os equipamentos utilizados foram: NOVA-2200, da empresa Quantachrome, para análise de adsorção de nitrogênio; e Ultrapycnometer, da empresa Quantachrome, ensaio de picnometria a hélio para se obter as densidades esqueléticas das amostras.

Os parâmetros utilizados para análise da adsorção/desorção de nitrogênio estão apresentados na Tabela 3.

Tabela 5. Falametros para ensar	de adsorção de milogemo.	
	Adsorção	Deso
Tolerância	0.0500 mm Ha	0 0500

	Adsorção	Desorção
Tolerância	0,0500 mm Hg	0,0500 mm Hg
Tempo de equilíbrio	60 segundos	60 segundos
Tempo Dwell	240 segundos	240 segundos

Para análise de picnometria a hélio os parâmetros utilizados foram:

- tamanho da câmara: pequena.
- volume adicionado: pequeno: 11,9983 cm<sup>3</sup>. .

Tabola 3 Parâmetros para ensaio de adsorção de pitrogânio

- volume da câmara: 20,3687 cm<sup>3</sup>.
- pressão inicial: 17,0 psi.
- tempo de equilíbrio: automático.
- tempo de purga: 10 minutos.
- número máximo de corridas: 20.
- desvio máximo desejado: 0,003%.
- número de corridas para média: 3. •

Para a avaliação qualitativa da conectividade da estrutura de poros foi utilizada uma modelagem geométrica desenvolvida por dos Reis et al.,<sup>(6)</sup> que considera os poros com forma cilíndrica. A equação por eles desenvolvida utiliza diretamente medidas experimentais de volume específico de poros, Vg, de superfície específica, Sg, obtidos através do método BET, e de densidade esquelética (não considera o volume dos poros abertos), obtida por picnometria a hélio, e pode ser utilizada para cálculo da conectividade por unidade de volume, Cv, desde que o número médio de vizinhos (número médio de coordenação), K1, possa ser estimado. Neste caso obtém-se um valor quantitativo para este parâmetro. Caso contrário pode-se traçar curvas variando-se o valor de K1 de 2 a 6, por exemplo, para diversos materiais e compará-los qualitativamente.

A conectividade do material (C<sub>V</sub>), a densidade envelopada ( $\rho_{Ev}$ ) e a porosidade (P0) podem ser determinadas, respectivamente, pela Eq. (1), Eq. (2) e Eq. (3):<sup>(6)</sup>

$$C_{V} = 0.1540 \left( \frac{1}{2.K1^{\frac{1}{2}}} - \frac{1}{K1^{\frac{3}{2}}} \right) \cdot \frac{Sg^{3} \cdot \rho_{EV}}{Vg^{\frac{3}{2}}} + 1$$
(1)

$$\rho_{Ev} = \frac{\rho_E}{\rho_E . Vg + 1} \tag{2}$$

$$P0, [\%] = 100 - \left(\frac{\rho_{Ev}}{\rho_E} * 100\right) \tag{3}$$

#### **3 RESULTADOS**

S4

S6

A Tabela 4 apresenta os resultados de superfície específica (Sg), de volume específico de poros (Vg) e densidade esquelética ( $\rho_E$ ), obtidos pelas técnicas de adsorção de nitrogênio e picnometria a hélio.

Tabela 4. Resultados de superfície específica, volume específico de poros e densidade esquelética

Sem fibra	Sg (m²/g)	Vg (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{\rm E}$ (g/cm <sup>3</sup> )
S1	1,36	0,0076	2,55
S3	3,78	0,0173	2,51
S5	6,16	0,0273	2,72
Com fibra	Sg (m²/g)	Vg (cm <sup>3</sup> /g)	$\rho_{\rm E}$ (g/cm <sup>3</sup> )
S2	2,84	0,0110	2,60
S4	4,54	0,0172	2,54
S6	5 55	0.0231	2.62

A Tabela 5 apresenta os valores de densidade envelopada, "envelope density", que considera o volume dos poros abertos<sup>(7)</sup> ( $\rho_{Ev}$ ), porosidade (P0) e diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros (D), calculados pelo programa desenvolvido por dos Reis et al.<sup>(6)</sup> A expressão utilizada para a determinação do diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros (D)<sup>(16)</sup> é:

$$D = \frac{4.Vg}{Sg} \tag{4}$$

1.52 x 10<sup>-8</sup>

1.66 x 10<sup>-8</sup>

**Tabela 5.** Resultados de densidade envelopada, porosidade e diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros.

Sem fibra	$\rho_{Ev}$ (g/cm <sup>3</sup> )	P0 (%)	D (m)
S1	2,50	1,90	2,24 x 10 <sup>-8</sup>
S3	2,41	4,16	1,83 x 10⁻ <sup>8</sup>
S5	2,53	6,91	1,77 x 10⁻ <sup>8</sup>
Com fibra	$\rho_{Ev}$ (g/cm <sup>3</sup> )	P0 (%)	D (m)
S2	2,53	2,78	1,55 x 10 <sup>-8</sup>

2,43

2,47

4,19

5,71

A Figura 1 apresenta a tela gerada pelo programa para os dados referentes às argamassas. Nesta tela pode-se observar o gráfico de conectividade gerado para cada tipo de argamassa como também, os dados de entrada e os resultados dos cálculos realizados pelo programa. Abaixo do gráfico são apresentados, para visualização e comparação, círculos representando os diâmetros médios do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros.



**Figura 1.** Apresentação da tela gerada pelo programa desenvolvido por dos REIS et al.<sup>(6)</sup> para os dados referentes às argamassas.

## 4 DISCUSSÃO

Com relação aos resultados de superfície específica (Sg), volume específico de poros (V<sub>g</sub>) e densidade esquelética ( $\rho_E$ ), obtidos por adsorção de nitrogênio para amostras sem tratamento térmico e para as amostras tratadas a 600°C, apresentados na Tabela 4, observa-se que todos crescem com a temperatura, revelando a degradação produzida nas argamassas com e sem fibras.

Os resultados de superfície específica (Sg), volume específico de poros ( $V_{a}$ ) e densidade esquelética (p<sub>E</sub>), obtidos por adsorção de nitrogênio para as amostras não submetidas a tratamento térmico, apresentados na Tabela 4, e de porosidade (P0), apresentados na Tabela 5, revelam valores superiores para as amostras com fibras se comparadas com as amostras sem fibras. Infere-se que a adsorcão de nitrogênio na interface entre as fibras e a argamassa produziu este maior resultado. A região de interface entre fibras e argamassa possui uma concentração de trincas produzidas devido à diferença entre os coeficientes de dilatação térmica dos constituintes (fibras e argamassa)<sup>(17)</sup> ou devido à retração de secagem diferenciada.<sup>(18-19)</sup> Os resultados de diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros (D), apresentados na Tabela 5, revelam valores inferiores para as amostras com fibras não submetidas a tratamento térmico, se comparadas com as amostras sem fibras. Sugere-se que a presença das trincas na região de interface fibra-argamassa produz o aumento da área superficial com pequena contribuição no volume da estrutura de poros, diminuindo assim o diâmetro equivalente, conforme pode ser observado numa análise da Eq. (4)<sup>(16)</sup>. A densidade envelopada ( $\rho_{Ev}$ ) permaneceu praticamente constante para as amostras com fibra e sem fibra.

Os resultados de superfície específica (Sg), obtidos para as amostras tratadas termicamente a 300°C, apresentados na Tabela 4, revelam que a degradação produzida nas argamassas com fibras foi maior que nas argamassas sem fibras. Os resultados de volume específico de poros (V<sub>g</sub>) e densidade esquelética ( $\rho_E$ ) foram praticamente constantes. Os resultados de densidade envelopada ( $\rho_{Ev}$ ) e de porosidade (P0), obtidos para essas mesmas amostras, apresentados na Tabela 5, foram praticamente constantes. Entretanto, os resultados de diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros (D), apresentados na Tabela 5, revelam valores inferiores para as amostras com fibras se comparadas com as amostras sem fibras, revelando um efeito benéfico da adição das fibras. Sugere-se que com a fusão das fibras de polipropileno a 171°C houve a sua absorção parcial ou total na estrutura de poros, conforme observado por Kalifa et al.<sup>(20)</sup>

Para as amostras que foram submetidas a 600°C observa-se uma pequena inversão para os valores apresentados na Tabela 4, ou seja, valores superiores superfície específica (Sg), volume específico de poros (V<sub>g</sub>) e densidade esquelética ( $\rho_E$ ), para as amostras sem fibras, se comparadas com as amostras com fibras. Os resultados de densidade envelopada ( $\rho_{Ev}$ ) e de porosidade (P0), obtidos para essas mesmas amostras, apresentados na Tabela 5, também apresentam essa mesma tendência. Esses resultados indicam um efeito benéfico da adição da fibra às argamassas. Os resultados de diâmetro médio do cilindro equivalente ao volume e a área superficial da estrutura de poros (D), apresentados na Tabela 5, foram praticamente constantes.

Com relação aos resultados de conectividade, obtidos a partir da Figura 1, observa-se, para as amostras ensaiadas, que esse parâmetro aumenta com as

temperaturas dos tratamentos térmicos. Entretanto, há o aumento do parâmetro conectividade mesmo para as amostras de argamassas não submetidas a tratamentos térmicos. Para as amostras submetidas a 300°C há uma enorme diferença entre a conectividade da argamassa com fibra, se comparada com a sem fibra. Isso revela o importante papel da fibra de criar caminhos para permitir ao vapor, produzido pela alta temperatura, migrar para o exterior do material, reduzindo o risco de estilhaçamento explosivo. Deve ser salientado que o estilhaçamento explosivo ocorre em temperaturas abaixo de 200°C<sup>(21)</sup>. Infere-se que a degradação das fibras pela alta temperatura produziu uma porosidade mais conectada para estas amostras, se comparadas com as amostras sem fibras. A observação das curvas obtidas para as amostras submetidas a 600°C revela resultados muito próximos.

## 5 CONCLUSÃO

Os resultados de superfície específica (Sg), volume específico de poros (V<sub>g</sub>), densidade esquelética ( $\rho_E$ ), densidade envelopada ( $\rho_{Ev}$ ) e de porosidade (P0), obtidos para as amostras submetidas a 600°C indicam um efeito benéfico da adição da fibra às argamassas. Os resultados de conectividade revelam que esse parâmetro aumenta com as temperaturas dos tratamentos térmicos e que há o aumento mesmo para as amostras de argamassas não submetidas a tratamentos térmicos.

## Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPEMIG pelo apoio financeiro.

# REFERÊNCIAS

- 1 KAEFER, Luís Fernando. Considerações sobre a microestrutura do concreto. Disponível em: <www.lmc.ep.usp.br/people/lfk/download/ pef5736.pdf>. Acesso em: 8 set. 2008.
- 2 ACI. **Cement and concrete terminology**. Detroit, Michigan: American Concrete Institute, 1967. Reported by ACI Committee 116. Publication SP-19.
- 3 MANNING, David G.; HOPE, Brian B. The influence of porosity and partial drying on properties of polymer impregnated mortar. Publication SP 40-9. In: ACI. Polymers in concrete. Detroit, Michigan: American Concrete Institute, 1973. Reported by ACI Committee 548. Publication SP-40.
- 4 REED, James S. **Principles of ceramics processing.** 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1995. 658p
- 5 JUENGER, Maria C. Garci; JENNINGS, Hamlin M. The use of nitrogen adsorption to assess the microestruture of cement paste. **Cement and Concrete Research**, 31, p. 883-892, 2001.
- 6 REIS, S. C. dos; SANTOS, A. M. M. dos; JUNIOR, Ronaldo C. Modelagem computacional no estudo da conectividade de materiais a base de sílicatungstênio obtidos com teos. In: 17 CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS, 2006, Foz do Iguaçu, PR, Brasil.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM D 3766, Standard Terminology Relating to Catalysts and Catalysis, 2008. **ASTM**, Philadelphia, 2008. p. 1.
- 8 CULFIK, M. S.; OZTURAN, T. Effect of elevated temperatures on the residual mechanical properties of high-performance mortar. **Cement and Concrete Research**, 32, p. 809-816, 2002.

- 9 NOUMOWE, A. Mechanical properties and microstructure of high strength concrete containing polypropylene fibers exposed to temperatures up to 200°C. Cement and Concrete Research, 35, p. 2192-2198, 2005.
- 10 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7215:** cimento portland: determinação da resistência à compressão. Rio de Janeiro, 1996.
- 11 ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 7214:** areia normal para ensaio de cimento. Rio de Janeiro, 2002.
- 12 RILEM DRAFT RECOMMENDATION 129-MHT: TEST METHODS FOR MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETE AT HIGH TEMPERATURES, Compressive strength for service and accident conditions. **Materials and Structures**, [s.l.], v. 28, p. 410-14, 1995.
- 13 RILEM TC 129-MHT: TEST METHODS FOR MECHANICAL PROPERTIES OF CONCRETE AT HIGH TEMPERATURES, Recommendations: Part 7: Transient Creep for service and accident conditions. **Materials and Structures**, [s.l.], v. 31, p. 290-95, June1998.
- 14 RARICK, R. L.; THOMAS, J. J.; CHRISTENSEN, B. J.; JENNINGS, H. M. Deterioration of the nitrogen BET surface area of dried cement paste with storage time. **Advanced Cement Based Materials**, 3, p. 72-75, 1996.
- 15 THOMAS, J. J.; HSIEH, J.; JENNINGS, H. M. Effect of carbonation on the nitrogen BET surface area of hardened Portland cement paste. Advanced Cement Based Materials, 3, p. 76-80, 1996.
- 16 VASCONCELOS, W. L. Evolution and Properties of Sol-gel Silica Monoliths. Flórida, University of Florida, 1989. Tese (Doutorado em Materials Science And Engineering).
- 17 FU, Y. F.; WONG, Y. L.; TANG, C. A.; POON, C. S. Thermal induced stress and associated cracking in cement-based composite at elevated temperatures-Part I: Thermal cracking around single inclusion. **Cement & Concrete Composites**, p. 99-111, 2004.
- 18 HSU, T. T. C. Mathematical analysis of shrinkage stress in a model of hardened concrete. In: JOURNAL OF THE AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, v. 60, n. 3, Mar. 1963, Detroit. **Proceedings**... Detroit, ACI, Mar. 1963. p. 371-90.
- 19 HSU, T. T. C., SLATE, F. O. Tensile bond strength between aggregate and cement paste or mortar. In: JOURNAL OF THE AMERICAN CONCRETE INSTITUTE, v. 60, n. 4, Apr. 1963, Detroit. **Proceedings**... Detroit, ACI, Apr. 1963. p. 465-86.
- 20 KALIFA, P.; CHÉNE, G.; GALLÉ, C. High-temperature behaviour of HPC with polypropylene fibres from spalling to microstructure. **Cement and Concrete Research**, 31, p. 1487-1499, 2001.
- 21 KALIFA, P.; MENNETEAU, F. D.; QUERNARD, D. Spalling and pore pressure in HPC at high temperatures. **Cement and Concrete Research**, 30, p. 1915-1927, 2000.