

## Pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej betonu w wysokich temperaturach: porównanie metod izotermicznych i nieizotermicznych

## Measurement of linear thermal expansion coefficient of concrete at high temperatures: A comparison of isothermal and non-isothermal methods

### 1. Wprowadzenie

W ogólnym przypadku zmianie temperatury  $T$  towarzyszy zmiana objętości materiału  $V$ . Odkształcenie termiczne związane jest z objętością materiału wzorem (1):

$$\alpha_V(T) = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [1]$$

określającym współczynnik rozszerzalności termicznej ( $V_0$  jest objętością początkową). W prostym przypadku, gdy objętość zmienia się z temperaturą, tak że tylko jeden wymiar ulega zauważalnej zmianie, a pozostałe dwa nie wykazują zmiany, lub zmiany bardzo nieznaczne,  $\alpha_V$  przekształca się w liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej (2):

$$\alpha(T) = \frac{d\varepsilon(T)}{dT}, \quad [2]$$

gdzie

$$\varepsilon(T) = \frac{l(T) - l(T_0)}{l(T_0)}, \quad [3]$$

określane jest jako rozszerzalność cieplna ( $T_0$  jest temperaturą początkową/temperaturą odniesienia). W wąskim interwale temperatur ( $T_0, T$ ) liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej jest w przybliżeniu wartością stałą wynoszącą

$$\alpha(T) \approx \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0}. \quad [4]$$

Zależność ta jest jednak generalnie niezbyt poprawna i liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej należałoby obliczać jako pochodną przedstawioną równaniem [2]. W przeciwnym razie, zamiast wartości odpowiadającej temperaturze  $T$ , otrzyma się jedynie wartość współczynnika odnoszącą się do wartości średniej temperatury z przedziału pomiędzy  $T_0$  i  $T$ .

Poprawne określenie liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej za pomocą równania [2] wymaga dokładnego pomiaru tem-

### 1. Introduction

In general, materials change their volume,  $V$ , when their temperature,  $T$ , is changed. This thermal deformation is characterized by the material quantity (1):

$$\alpha_V(T) = \frac{1}{V_0} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad [1]$$

called the thermal expansion coefficient ( $V_0$  is an initial volume). In the simple case when the volume varies with temperature only in one dimension, while the other two dimensions remain unchanged (or their change is negligible),  $\alpha_V$  turns into the linear thermal expansion coefficient (LTEC) (2):

$$\alpha(T) = \frac{d\varepsilon(T)}{dT}, \quad [2]$$

where

$$\varepsilon(T) = \frac{l(T) - l(T_0)}{l(T_0)}, \quad [3]$$

is called the thermal strain ( $T_0$  is an initial/reference temperature). Within a narrow temperature interval ( $T_0, T$ ) LTEC is approximately constant, yielding:

$$\alpha(T) \approx \frac{\varepsilon(T)}{T - T_0}. \quad [4]$$

However, the latter relation is inappropriate in general, and one should evaluate LTEC as the derivative given in Eq. [2]. Otherwise, only the value of LTEC at an unknown temperature lying somewhere between  $T_0$  and  $T$  is obtained instead of its value at  $T$  (by the mean-value theorem of the integral calculus).

A correct determination of the LTEC by Eq. [2] requires an accurate measurement of the temperature and the corresponding thermal strain. For non-homogenous materials, such as building materials, samples of sufficiently large dimensions must be measured.

peratury i odpowiadającego jej odkształcenia termicznego. W przypadku materiałów niejednorodnych, a do takich należą materiały budowlane, należy przeprowadzać pomiary na próbkach o dostatecznie dużych wymiarach. Może to stwarzać problemy dotyczące przede wszystkim poprawnego określenia temperatury. Temperatura mierzona jest zazwyczaj za pomocą termopar umieszczonych w pobliżu próbki, tak więc temperatura całej próbki nie jest dokładnie znana. Aby tego uniknąć można zastosować izotermiczne nagrzewanie poprzez przetrzymywanie próbki w danej temperaturze przez wystarczająco długi okres czasu. Sposób ten zastosowano podczas pomiarów liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej materiałów budowlanych, na przykład w pracach (3-8). Zarejestrowane w ten sposób odkształcenia termiczne  $\varepsilon$  odpowiadały precyzyjnie ustalonej temperaturze.

Izotermiczne wygrzewanie na ogół nie pozwala na zaobserwowanie procesów fizykochemicznych, które mogą potencjalnie zachodzić w próbce podczas zmian temperatury. Dlatego też wygodnie jest zastosować wygrzewanie nieizotermiczne, przede wszystkim wygrzewanie z liniowym wzrostem temperatury. Takie pomiary liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej dla materiałów budowlanych przeprowadzono na przykład w pracach (9-18). Wadą tej metody jest trudność w powiązaniu danej temperatury z wartością  $\varepsilon$  otrzymaną w wyniku pomiaru.

W prezentowanej pracy omówiono wady i zalety obydwu metod określania liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej, który mierzono w warunkach izotermicznych i liniowego wzrostu temperatury. Badania przeprowadzono na klasycznym, niejednorodnym materiale budowlanym, jakim jest beton zawierający mielony materiał ceramiczny zastępujący część cementu portlandzkiego. Pomiary przeprowadzono w zakresie temperatur od 20 do 800°C.

## 2. Przygotowanie próbek i pomiary

Próbki do badań przygotowane z zastosowaniem spoiwa zawierającego cement i mielony materiał ceramiczny zmieszane w różnych proporcjach oznaczono jako RC, RC10, RC20, RC40 i RC60 (oznaczenie wskazuje na zawartość materiału ceramicznego). Skład próbek podano w tablicy 1. Próbki przygotowywano w następujący sposób: najpierw cement i mielony dodatek uśredniano przez 1 minutę w mieszarce SPAR SP-200D (szybkość obrotów – zakres 2), a następnie dodawano kruszywo krzemionkowe i kontynuowano przez 10 minut mieszanie „na sucho”, po czym wprowadzano wodę. Mieszanie „na mokro” prowadzono w czasie 1 minuty z mniejszą prędkością obrotową, a następnie z większą prędkością (za-

Tablica 1 / Table 1

### SKŁAD PRÓBEK

#### COMPOSITION OF STUDIED MATERIALS

Składnik Composition	Zawartość/Quantity, kg.m <sup>-3</sup>				
	RC	RC10	RC20	RC40	RC60
cement CEM I 42,5 Mokrą	484.0	435.6	387.2	290.4	193.6
mielony materiał ceramiczny ground ceramics	0 (0%)	48.4 (10%)	96.8 (20%)	193.6(40%)	290.4 (60%)
kruszywo krzemionkowe siliceous aggregates 0-4 mm	812	812	812	812	812
kruszywo krzemionkowe siliceous aggregates 8-16 mm	910	910	910	910	910
superplastyfikator superplasticizer Mapei Dynamon SX	5.3	5.3	5.3	5.3	5.3
woda/water	160	160	160	160	160

This may cause problems especially for a correct measurement of the sample temperature. The temperature is usually measured by a thermocouple located close to the sample, so the temperature in the whole sample need not be known accurately. To avoid this, one may use an isothermal heating when the sample is kept at a given temperature for a sufficient time. This way was applied for the measurement of the LTEC for building materials, for example, in (3-8). Then the recorded thermal strain,  $\varepsilon$ , corresponds to a well-established temperature.

However, the isothermal heating often does not allow to observe physical and chemical processes that may take place in the sample during temperature changes. To this end, a non-isothermal heating, mostly a linear heating with a constant rate, may be conveniently used. The measurement of the LTEC for building materials by this method was carried out, for example, in (9-18). The drawback of this method is the difficulty to associate a correct temperature with the measured values of  $\varepsilon$ .

In this paper, these two methods, the linear and the isothermal heating, for the measurements of the LTEC are compared and their advantages and disadvantages are discussed. As a non-homogeneous material we used a classical building material, namely, concrete containing ground ceramics as partial replacement of Portland cement. The measurements were performed for the temperatures between 20 and 800°C.

## 2. Samples and measurement methods

We used samples with a varying mass ratio of cement and ground ceramics. We labeled the samples as RC, RC10, RC20, RC40, and RC60 in the order of an increasing amount of ceramics. The composition of the samples is shown in Table 1. The samples were prepared as follows. At first, a mixture of cement and ground ceramics was homogenized during 1 minute using a SPAR SP-200D mixer at speed level 2 and then siliceous aggregates were added.

kres 2) przez 9 minut. W czasie mieszania zbierano, po zatrzymaniu mieszarki, materiał wynoszony przez łopatki na ścianki pojemnika. Mieszanę umieszczano w formach 100 mm x 100 mm x 400 mm, o ściankach pokrytych parafiną. Powierzchnię próbek nakrywano folią; próbki w formach przechowywano w warunkach laboratoryjnych przez 72 h, a następnie wyjmowano z form i w całości owijano folią w celu uniknięcia odparowania wilgoci. Zabezpieczenie to zdejmowano po 7 dniach. Po 28 dniach od zarobienia przygotowano próbki o wymiarach 16 mm x 16 mm x 160 mm do dalszych badań.

Zależność pomiędzy  $\alpha$  i  $T$  ustalano w następujący sposób:

- (1) poprzez bezpośredni pomiar odkształcenia termicznego  $\varepsilon(T)$ ;
- (2) poprzez obliczenie  $\alpha(T)$  metodami numerycznymi "ex post".

Pomiary  $\varepsilon$  przeprowadzono metodą dylatometryczną (TDA), która jest powszechnie stosowana i uznana jako narzędzie badawcze przy określaniu odkształcenia termicznego ciał stałych. Zastosowano dylatometr o rozdzielczości 1 mm, za pomocą którego badano próbki w warunkach liniowego wzrostu temperatury i w warunkach izotermicznych. W pierwszej metodzie próbki wygrzewano od temperatury pokojowej  $T_0$  do 800°C ze stałą szybkością 1°C/min. Odkształcenie termiczne określano w sposób ciągły, to znaczy wartości  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  wydłużenia otrzymywano przez pomiary w krótkich odstępach czasu odpowiadających  $\tau_1, \tau_2, \dots$  mierzonym za pomocą termopary. Seria punktów doświadczalnych  $(\varepsilon_k, \tau_k)$  przedstawia w sposób nieciągły zależność temperaturową  $\varepsilon(T)$  odkształcenia termicznego. W drugiej metodzie temperatura w dylatometrze wzrastała liniowo ze stałą szybkością 10°C/min od temperatury pokojowej  $T_0$  do temperatur izotermicznego wygrzewania, odpowiednio  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 200^\circ\text{C}$ , ... aż do  $T_8 = 800^\circ\text{C}$ ; w poszczególnych temperaturach próbki przetrzymywano przez 2 h. W każdej temperaturze  $T_i$  dokonywano pomiaru odkształcenia  $\varepsilon_i$ . I podobnie jak w metodzie poprzedniej, seria punktów doświadczalnych  $(\varepsilon_i, T_i)$  przedstawia w sposób nieciągły zależność funkcyjną  $\varepsilon(T)$ .

Na podstawie wyników pomiarów odkształcenia termicznego w postaci zbiorów  $(\varepsilon_i, T_i)$  czy  $(\varepsilon_k, \tau_k)$ , obliczono współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha(T)$  korzystając z zależności podanej w równaniu [2] (4, 11). Jak zaznaczono we wstępie, szacowanie  $\alpha(T)$  na podstawie równania [4] (3, 5, 9, 10) jest niepoprawne i dlatego w prezentowanej pracy nie zostało uwzględnione. Zastosowanie równania [2] w przypadku metody liniowego wygrzewania jest właściwe z uwagi na dużą liczbę punktów doświadczalnych  $(\varepsilon_k, \tau_k)$ ; dlatego też przebieg funkcji  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$  otrzymany przez interpolację ma postać „wygładzoną”, a wartość  $\varepsilon$  może być precyzyjnie wyznaczona jako pochodna.

W przypadku metody wyznaczania współczynnika rozszerzalności cieplnej w warunkach izotermicznych aproksymowano dane  $(\varepsilon_i, T_i)$  otrzymując „wygładzony” wykres funkcji  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  metodą analizy regresji, a następnie obliczano  $\alpha(T)$  jako pochodną tej funkcji. Ponieważ w badanych próbkach zachodziła przemiana polimorficzna  $\beta$ -kwarcu w odmianę  $\alpha$ , co zdominowało zmianę obję-

The mixing continued for 10 min under the same conditions. Then water was added into the mixture of solid components. The mixing proceeded for 1 min at a slower rotation speed level (speed level 1) and for the next 9 minutes at speed level 2. During the mixing process, the mixer was stopped several times and the material which was out of reach of the mixing paddles was placed back within mixing volume. A 100 mm x 100 mm x 400 mm mold lightly coated with paraffin oil was uniformly filled with the mixture. The sample was covered with a plastic film and cured in laboratory conditions for 72 h. Then the mold was removed and the whole sample was covered with a plastic film. The plastic film protection of moisture evaporation was kept for 7 days. After a time period of 28 days after mixing, the samples were prepared for testing. Their dimensions were 16 mm x 16 mm x 160 mm.

The experimental procedure for the determination of the dependence of  $\alpha$  on  $T$  consisted of two steps:

- (1) a direct measurement of the thermal strain  $\varepsilon(T)$ ;
- (2) a subsequent (numerical) evaluation of  $\alpha(T)$ .

The measurement of  $\varepsilon$  was carried out by thermodilatometry (TDA) which is a widely employed, well-known, and convenient method for the investigation of thermal changes in solid materials. In this research, a push-rod dilatometer with the resolution of 1 mm was used. We investigated samples, using two methods of measurement. In the first method, samples were studied during a linear heating from a room temperature  $T_0$  up to 800°C with the heating rate of 1°C/min, and the thermal strain of the sample was measured continuously. More precisely, values  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots$  of the thermal strain were measured in short time intervals corresponding to temperatures  $\tau_1, \tau_2, \dots$  measured by a thermocouple placed near a sample. The series of points  $(\varepsilon_k, \tau_k)$  provided a discrete representation of the true temperature dependence  $\varepsilon(T)$  of the thermal strain. In the second method, the temperature in the dilatometer was increased linearly at the rate of 10 °C/min from  $T_0$  up to the temperature of the isothermal heating (chosen as  $T_1 = 100^\circ\text{C}$ ,  $T_2 = 200^\circ\text{C}$ , ..., and  $T_8 = 800^\circ\text{C}$ ) and kept at this temperature for 2 h. The corresponding thermal strain,  $\varepsilon_i$ , was measured at each  $T_i$ . Again, the points  $(\varepsilon_i, T_i)$  were a discrete representation of the function  $\varepsilon(T)$ .

Using the experimental data of the thermal strain, i.e., the points  $(\varepsilon_i, T_i)$  or  $(\varepsilon_k, \tau_k)$ , the linear thermal expansion coefficient  $\alpha(T)$  was calculated according to Eq. [2] (4, 11). As mentioned in the Introduction, the evaluation of  $\alpha(T)$  according to Eq. [4] (3, 5, 9, 10) could be inappropriate and, thus, we shall not employ it here. The application of Eq. [2] in the case of linear heating is straightforward because of a large number of the experimental points  $(\varepsilon_k, \tau_k)$  so that a smooth function,  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$ , interpolating these points can be readily found and the derivative of  $\varepsilon$  can be evaluated numerically with a good precision.

In the case of isothermal heating we first approximated the points  $(\varepsilon_i, T_i)$  by a smooth function,  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$ , using a regression analysis, and then calculated  $\alpha(T)$  as a derivative of this function. Since the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz is the dominant process in the studied samples, we chose the function  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  as hyperbolic tangent

tości, w obliczeniach wzięto pod uwagę funkcję  $\varepsilon_{iso}(T)$  jako opisującą styczną do hiperboli, co przedstawia równanie

$$\varepsilon_{iso}(T) = \frac{\varepsilon_1(T) + \varepsilon_2(T)}{2} - \frac{\varepsilon_1(T) - \varepsilon_2(T)}{2} \tanh[a(T - T_{\alpha\beta})]. \quad [5]$$

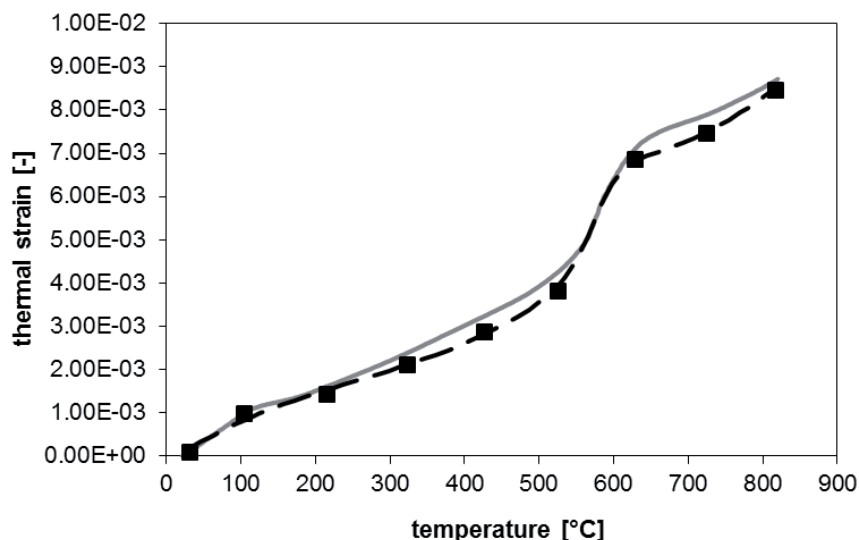
$\varepsilon_1(T)$  i  $\varepsilon_2(T)$  występują tutaj w wielomianie, który w przybliżeniu odpowiada odkształceniu cieplnemu w przedziale temperatur od temperatury pokojowej do 500°C i od 600°C do 800°C, a jest stałą otrzymaną przez dopasowanie równania [5] do wartości odkształcenia w interwale od 500°C do 650°C, a  $T_{\alpha\beta} = 573^\circ\text{C}$ , tzn. odpowiada temperaturze przemiany  $\beta \rightarrow \alpha$  kwarcu. Styczna do hiperboli  $\varepsilon_{iso}(T)$  opisanej równaniem [5] wyznaczona została na podstawie teorii odnoszącej się do przemian fazowych pierwszego rzędu dla próbek o wymiarach skończonych (19, 20).

### 3. Wyniki i dyskusja

Ponieważ beton nie jest materiałem jednorodnym, dla każdego z pięciu betonów RC, RC10, RC20, RC40 i RC60 przeprowadzono pomiary na trzech próbkach, a uśrednione wyniki przedstawiono na rysunkach. Dla lepszego porównania obydwu metod próbki miały identyczne wymiary. Autorzy poprzedzają porównanie metod omówieniem procesów zachodzących w próbkach podczas ogrzewania do temperatury 800°C.

#### 3.1. Zjawiska zachodzące w próbkach podczas ogrzewania

Rysunki 1, 3, 5, 7 i 9 przedstawiają zależność  $\varepsilon(T)$  od temperatury, na podstawie pomiarów odkształcenia w warunkach izoter-



Rys. 1. Deformacja próbki RC podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarne kwadraty) i liniowego wzrostu temperatury (szara linia); dane otrzymane w warunkach izotermicznych interpolowano linią kreskowaną

Fig. 1. Thermal strain of RC sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

$$\varepsilon_{iso}(T) = \frac{\varepsilon_1(T) + \varepsilon_2(T)}{2} - \frac{\varepsilon_1(T) - \varepsilon_2(T)}{2} \tanh[a(T - T_{\alpha\beta})]. \quad [5]$$

Here  $\varepsilon_1(T)$  and  $\varepsilon_2(T)$  are taken as polynomials that approximate the thermal strain in the interval from the room temperature to 500°C and from 600°C to 800°C, respectively,  $a$  is a constant obtained by fitting Eq. [5] to the thermal strain in the interval from 500°C to 650°C, and  $T_{\alpha\beta} = 573^\circ\text{C}$  is the  $\alpha$ - $\beta$  transformation temperature. The hyperbolic tangent form of the function  $\varepsilon_{iso}(T)$  from Eq. [5] follows from the statistical mechanical theory of first-order phase transitions applied to finite samples (19, 20).

### 3. Results and discussion

Since the concrete is a non-homogeneous material, for each of the five types RC, RC10, RC20, RC40, and RC60 we measured three samples and their average is plotted in the corresponding figure. For the sake of reliable comparison, the samples had identical dimensions for both the methods. Prior to the comparison of the two methods, we will discuss the processes that occur in the samples during heating up to 800°C.

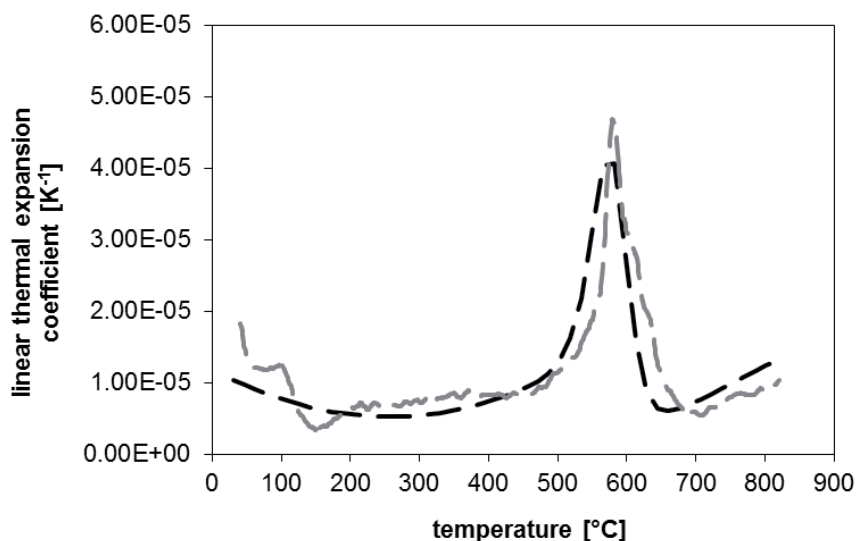
#### 3.1. Processes

Figures 1, 3, 5, 7, and 9 show the temperature dependencies,  $\varepsilon(T)$ , of the thermal strain measured by both the isothermal and linear heating methods for all five types of the used concrete materials. As is clear from the plots of  $\varepsilon$  vs.  $T$ , the thermal strain is a slowly increasing function of the temperature within the studied temperature interval, except in the range from 500°C to 700°C. In this range the increase of the thermal strain is rather abrupt.

It is associated with the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz that takes place at 573°C (21), as was also observed in (7, 16). It is well known that if quartz grains are free and can change their dimensions without obstructions, their relative volume change is +0.68% (22). Moreover, the thermal expansion coefficient of  $\alpha$ -quartz is  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , while that of  $\beta$ -quartz is negligible (21, 23). Above 700°C the thermal strain again increases only slowly. The increase depends on the amount of the ground ceramics in the samples: the larger the amount of ceramics, the slower the increase. This is caused by the sintering of the ceramic part of the concrete.

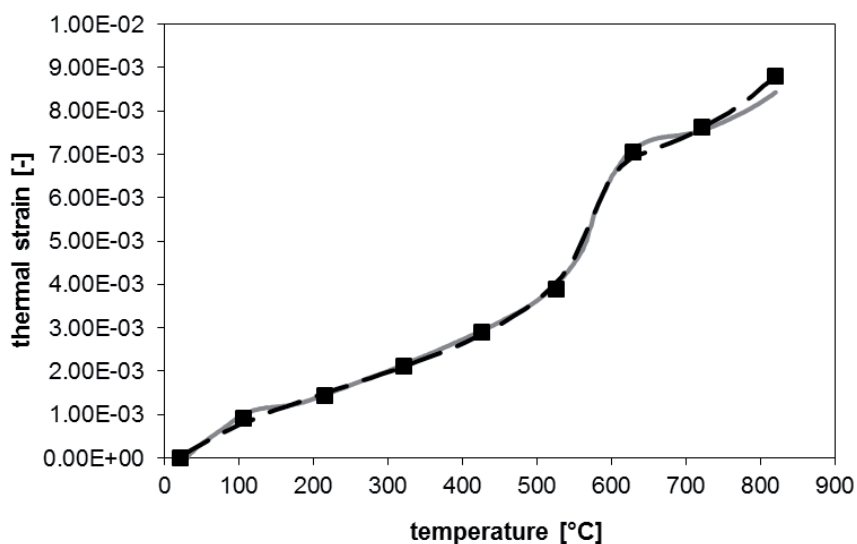
Figures 2, 4, 6, 8 and 10 show the temperature dependencies  $\alpha(T)$  of the linear thermal expansion coefficient measured by both the isothermal and linear heating methods for the five used concrete materials. From linear heating measurements we can easily observe processes occurring in the studied samples, such as the liberation of the physically bonded water (up to 150°C) and the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz (at 573°C). All obtained results on





Rys. 2. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej próbki RC podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarna kreskowana linia) i liniowego wzrostu temperatury (szara kreskowana linia)

Fig. 2. Linear thermal expansion coefficient of RC sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data



Rys. 3. Deformacja próbki RC10 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarne kwadraty) i liniowego wzrostu temperatury (szara linia); dane otrzymane w warunkach izotermicznych interpolowano linią kreskowaną

Fig. 3. Thermal strain of RC10 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

micznych i liniowego wzrostu temperatury dla pięciu różnych betonów. Jak wynika z wykresów zależności  $\epsilon$  od  $T$ , w zakresie badanym w pracy odkształcenie cieplne rośnie wolno z temperaturą, z wyjątkiem interwału temperatur od 500°C do 700°C. W przedziale tym zaznacza się skok związany z przemianą  $\beta \rightarrow \alpha$  kwarcu, która ma miejsce w temperaturze 573°C (21), jak to już podano w pracach (7, 16). Wiadomo, że jeżeli ziarna kwarcu mogą

$\alpha(T)$  show that the samples were not dried (their initial moisture content was 2% by mass) so that the LTEC decreased till 150°C when the physically bonded water is completely liberated. Then the LTEC slowly increases till 500°C.

Within the interval from 500°C to 670°C the LTEC exhibits a sharp peak corresponding to the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz in the samples. The peak has a maximum at a temperature slightly above the  $\alpha$ - $\beta$  transformation temperature 573°C, as should be expected whenever the linear heating method is applied. Note that the observed peaks have the half-width about 100°C and maximum about  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

The subsequent behavior of the LTEC within the interval from 670°C to 800°C depends on the content of ceramics in the samples. At lower ceramic contents the LTEC increases. When the ceramics content is 20% a value of the LTEC is almost constant. Finally, when the ceramics content is above 20%, the LTEC decreases due to the sintering of ceramics.

### 3.2. Comparison of the methods

Comparing the results from Figs. 1-10 obtained by the linear and isothermal heating methods, it is obvious that the most significant differences take place in those temperature intervals where the physical and chemical processes occur in the samples. Indeed, a first difference is that the liberation of physically bonded water for the temperatures up to about 200°C is not observed when the isothermal heating method is used. Then the values of the LTEC are almost identical until another process (the  $\alpha$ - $\beta$  transformation of quartz) occurs between 500 and 650°C. This process can be observed in both methods, but the values of the LTEC in the isothermal heating method are smaller (by up to 37%) than in the linear heating method. This is caused by an insufficient number of data obtained for the thermal strain in the former case, leading to a rather uncertain determination of the slope  $a$  in Eq. [5] and, thus, of the LTEC. Finally, in the temperature interval from about 650°C to 800°C the results yielded by both methods are again rather similar.

Since experimental data obtained by the isothermal and linear heating methods provide only discrete representations of the temperature dependence of the thermal strain  $\epsilon(T)$ , one must find suitable functions,  $\epsilon_{\text{iso}}(T)$  and  $\epsilon_{\text{lin}}(T)$ , that fit the corresponding data to a desired accuracy. Subsequently, the derivatives  $d\epsilon_{\text{iso}}/dT$  and  $d\epsilon_{\text{lin}}/dT$ , respectively, are evaluated and identified with  $\alpha(T)$ . Howe-

swobodnie, bez przeszkód zmieniać wymiary, to względna zmiana objętości jaka temu towarzyszy wynosi +0.68% (22). Co więcej, współczynnik rozszerzalności cieplnej  $\alpha$ -kwarcu wynosi  $1.8 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ , podczas gdy  $\beta$ -kwarcu jest znikomo mały (21, 23). W temperaturze powyżej 700°C przyrost objętości jest powolny i zależy od zawartości mielonego materiału ceramicznego w próbkach: im jest go więcej tym mniejsze są zmiany. Przyczyną tego jest spiekanie składnika ceramicznego z betonem.

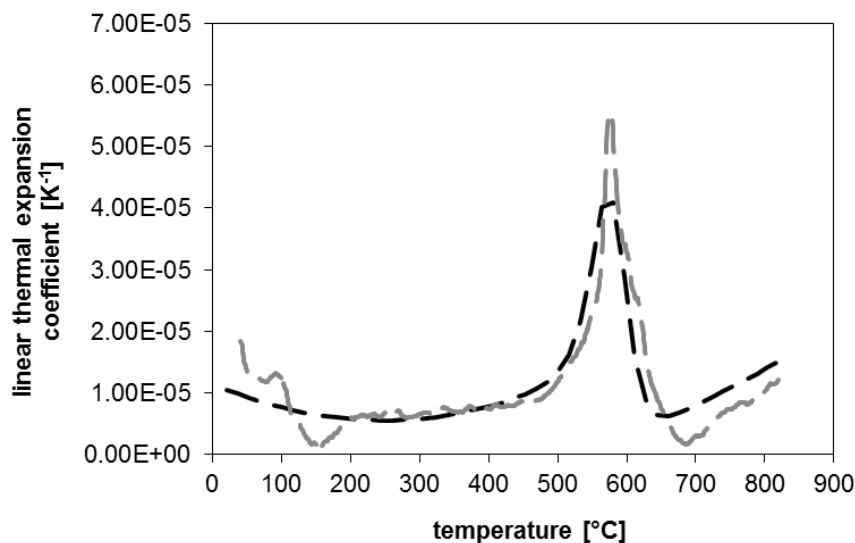
Rysunki 2, 4, 6, 8 i 10 przedstawiają zależność  $\alpha(T)$  od temperatury na podstawie pomiarów odkształcenia w warunkach izotermicznych i liniowego wzrostu temperatury dla pięciu różnych betonów. Pomiar przeprowadzone przy liniowym wzroście temperatury pozwalają na zaobserwowanie zjawisk zachodzących w badanych próbkach, takich jak uwalnianie wody związanej fizycznie (do 150°C) czy przemiana  $\alpha \rightarrow \beta$  kwarcu (w 573°C). Wszystkie uzyskane wartości  $\alpha(T)$  wskazują, że próbki nie były suszone (zawartość wilgoci wynosiła na początku 2 % masy), tak więc współczynnik rozszerzalności cieplnej ulegał zmniejszeniu w zakresie do 150°C, w której to temperaturze następowało całkowite odparowanie wody. Współczynnik rozszerzalności cieplnej wzrastał następnie powoli w zakresie temperatur do 500°C.

W przedziale temperatur od 500°C do 670°C współczynnik rozszerzalności cieplnej wykazuje szybki wzrost z maksimum w temperaturze nieco powyżej 573°C, w związku z przemianą  $\beta \rightarrow \alpha$  kwarcu, co jest efektem spodziewanym w metodzie liniowego wzrostu temperatury. Należy zauważyć, że szerokość połówkowa tego piksu odpowiada przedziałowi temperatur około 100°C, a maksimum - około  $5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ .

Zmiana liniowego współczynnika rozszerzalności cieplnej w zakresie temperatur od 670°C do 800°C zależy od zawartości materiału ceramicznego w próbce. Przy mniejszej zawartości współczynnik ten rośnie, przy zawartości na poziomie 20% wartość współczynnika rozszerzalności liniowej jest prawie stała i od zawartości 20% wzwyż maleje w wyniku spiekania.

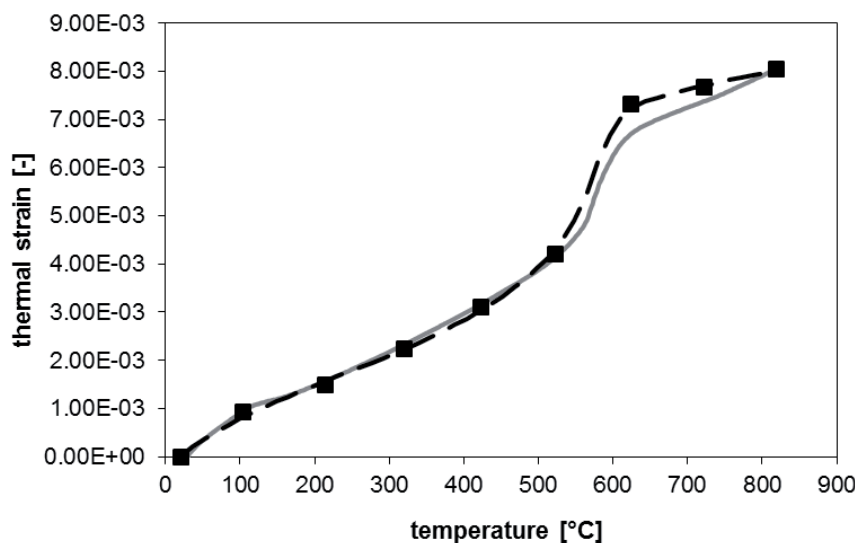
### 3.2. Porównanie metod

Porównując wyniki otrzymane metodą liniowego wzrostu temperatury i metodą izotermicznego wygrzewania, przedstawione na ry-



Rys. 4. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej próbki RC10 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarna kreskowana linia) i liniowego wzrostu temperatury (szara kreskowana linia)

Fig. 4. Linear thermal expansion coefficient of RC10 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

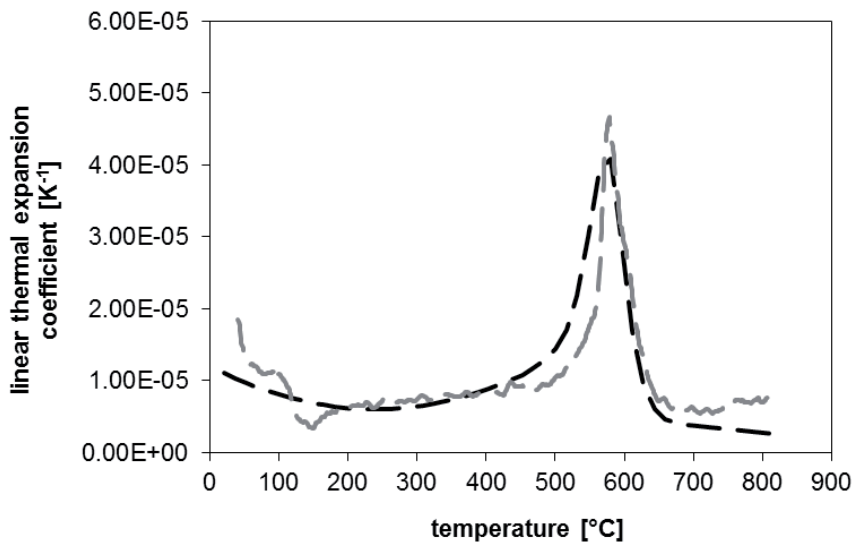


Rys. 5. Deformacja próbki RC podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarne kwadraty) i liniowego wzrostu temperatury (szara linia); dane otrzymane w warunkach izotermicznych interpolowano linią kreskowaną

Fig. 5. Thermal strain of RC sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

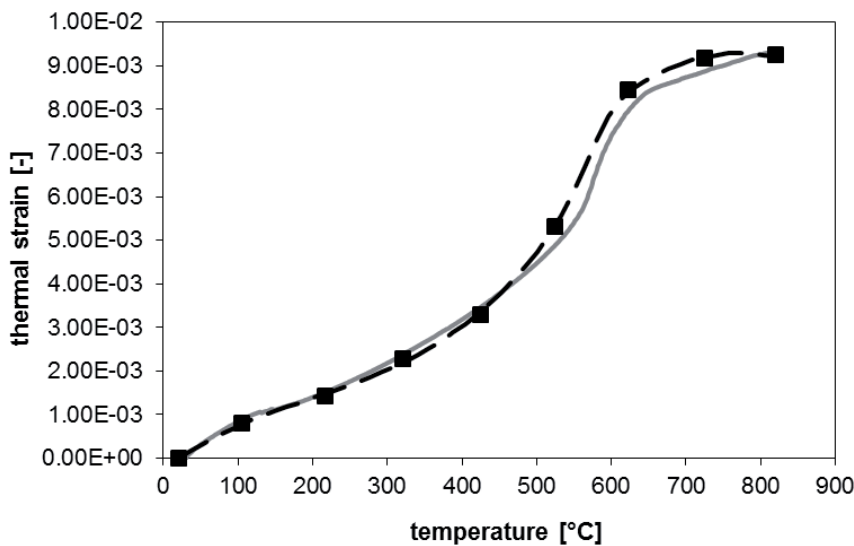
ver, the isothermal as well as the linear heating method of determining  $\alpha(T)$  has its advantages and disadvantages. Two aspects are particularly significant.

First, a sufficient number of the points  $(\varepsilon_p, T_i)$  or  $(\varepsilon_k, \tau_k)$  must be collected from an experiment in order to get the fitting functions  $\varepsilon_{iso}(T)$  and  $\varepsilon_{lin}(T)$  that recover  $\varepsilon(T)$  with a sufficient accuracy. This is especially essential when phase transformations (such as the  $\alpha$ - $\beta$  transformation in our case) or other processes occur in the studied ma-



Rys. 6. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej próbki RC20 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarna kreskowana linia) i liniowego wzrostu temperatury (szara kreskowana linia)

Fig. 6. Linear thermal expansion coefficient of RC20 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data



Rys. 7. Deformacja próbki RC40 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarne kwadraty) i liniowego wzrostu temperatury (szara linia); dane otrzymane w warunkach izotermicznych interpolowano linią kreskowaną

Fig. 7. Thermal strain of RC40 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

sunkach 1-10, można stwierdzić, że wartości odpowiadające przedziałom temperatur, w których zachodzą w próbkach przemiany fizykochemiczne, różnią się w istotny sposób. Oczywiście, z tą widoczną przede wszystkim różnicą, że w metodzie izotermicznego wygrzewania odprowadzenie wody fizycznie związanej w zakresie temperatur do około 200°C nie jest odnotowane. Następnie wartości współczynnika rozszerzalności liniowej są prawie identycz-

terial so that  $\varepsilon(T)$  dramatically varies in some temperature range. If only a small number of the points are obtained, such dramatic changes cannot be described by the fitting functions accurately enough. As a result, the derivatives  $d\varepsilon_{\text{iso}}/dT$  and  $d\varepsilon_{\text{lin}}/dT$ , which are very sensitive to changes in  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  and  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$ , respectively, may be rather different from the true linear thermal expansion coefficient  $\alpha(T)$ . From this viewpoint the linear heating measurements are very convenient because they provide a large number of the points  $(\varepsilon_k, T_k)$ . On the other hand, the isothermal measurements are rather time-consuming so that one usually collects only a limited number of the points  $(\varepsilon_i, T_i)$ . Hence, the results on the LTEC evaluated from such isothermal measurements should be considered as less reliable, unless there is a sufficient number of data among the points  $(\varepsilon_i, T_i)$  that cover the temperature ranges where the thermal strain strongly varies.

Second, in order that the thermal strain  $\varepsilon$  is measured at a temperature  $T$ , the sample temperature should be equilibrated at  $T$  in the whole sample. Otherwise, the measured value coincides with the thermal strain at a temperature between minimal and maximal temperatures occurring in the sample at the time of the measurement. Therefore, in the linear heating measurements the value  $\varepsilon_k$  is not the thermal strain at  $T = T_k$ , but  $\varepsilon_k$  is equal to the thermal strain at the temperature  $T_k$  that is shifted with respect to  $T_k$ , implying that the fitting curve  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$  is shifted with respect to the true curve  $\varepsilon(T)$ . The shift may not be constant within the whole range of investigated temperatures, but it generally varies with temperature. Hence, it may be intriguing to determine  $\varepsilon(T)$  from  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$  because the curve  $\varepsilon_{\text{lin}}(T+\Delta T_0)$  shifted by a constant  $\Delta T_0 > 0$  may not coincide with  $\varepsilon(T)$ . On the other hand, in the isothermal measurements the values  $\varepsilon_i$  can be rather safely identified with the thermal strain at  $T = T_i$ , and no problems with temperature shifts arise. From this viewpoint, the isothermal measurements are more reliable than the linear heating measurements.

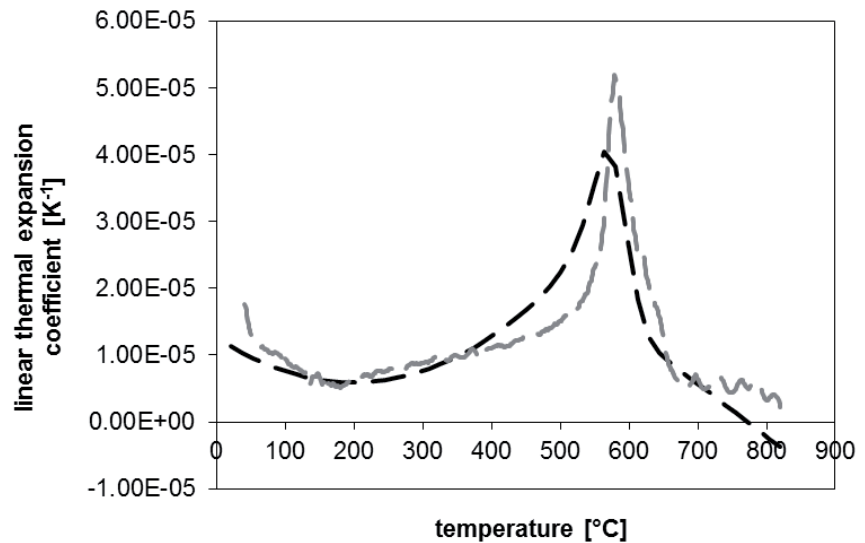
#### 4. Conclusions

We studied the advantages and disadvantages of two experimental techniques, the linear and isothermal heating methods, for the determination of the linear thermal expansion coefficient. For this

ne dopóki nie nastąpi przemiana polimorficzna  $\beta \rightarrow \alpha$  kwarcu pomiędzy 500 i 650°C. Proces ten obserwowany jest w przypadku pomiaru obydwoma metodami, z tym że wartości współczynnika rozszerzalności liniowej przy izotermicznym wygrzewaniu są mniejsze (o około 37%). Spowodowane to jest niedostateczną liczbą danych opisujących odkształcenie cieplne, co ma wpływ na dokładne oszacowanie kąta nachylenia  $a$  w równaniu [5], a więc wyznaczenie współczynnika rozszerzalności liniowej. Ostatecznie, w interwale temperatur od około 650°C do 800°C wyniki otrzymane obydwoma metodami są znów dość podobne.

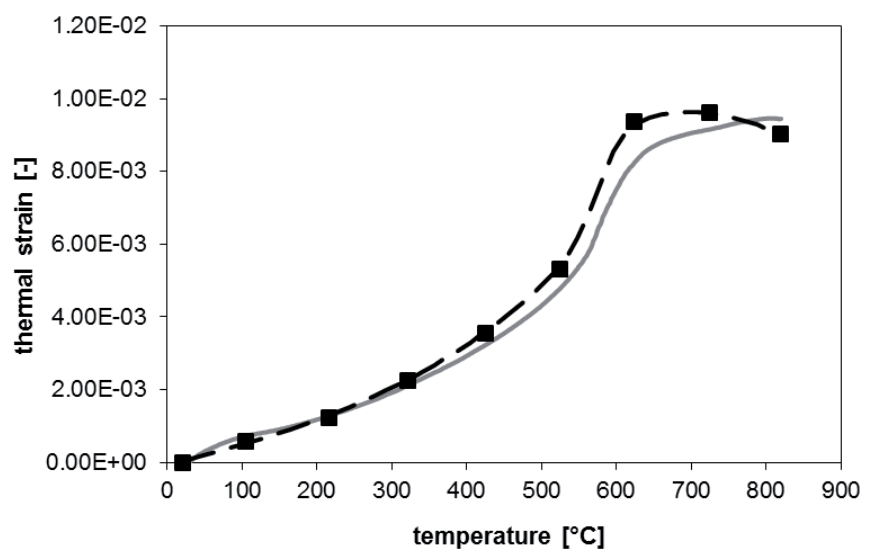
Ponieważ dane doświadczalne otrzymane zarówno metodą liniowego wzrostu temperatury jak też metodą izotermicznego wygrzewania mają, z matematycznego punktu widzenia, charakter dyskretny, odnoszący się do zależności  $\varepsilon(T)$ , należy znaleźć odpowiednie funkcje  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  i  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$ , dopasowane do tych danych z pożądaną dokładnością. W następnej kolejności pochodne  $d\varepsilon_{\text{iso}}/dT$  i odpowiednio  $d\varepsilon_{\text{lin}}/dT$  są szacowane i identyfikowane z wartościami  $\alpha(T)$ . Jednakże, zarówno metoda liniowego wzrostu temperatury jak też metoda izotermicznego wygrzewania mają, przy określaniu  $\alpha(T)$ , swoje plusy i minusy. Szczególnie dotyczy to dwóch zagadnień.

Po pierwsze, należy zgromadzić dostateczną liczbę punktów doświadczalnych ( $\varepsilon_i, T_i$ ) lub ( $\varepsilon_k, \tau_k$ ) aby dopasować  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  i  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$  aby wyznaczyć  $\varepsilon(T)$  z zadowalającą dokładnością. Jest to szczególnie ważne gdy w próbce badanej zachodzą przemiany fazowe (jak przemiana  $\beta \rightarrow \alpha$  kwarcu w tym przypadku) lub inne procesy, tak więc  $\varepsilon(T)$  zmienia się radykalnie w niektórych zakresach temperatur. Jeżeli dysponuje się jedynie niewielką liczbą punktów doświadczalnych nie można takiego dopasowania dokonać, ponieważ w tym przypadku pochodne  $d\varepsilon_{\text{iso}}/dT$  i  $d\varepsilon_{\text{lin}}/dT$ , które są bardzo czułe na zmiany  $\varepsilon_{\text{iso}}(T)$  i  $\varepsilon_{\text{lin}}(T)$ , mogą różnić się znacznie od prawdziwych współczynników rozszerzalności cieplnej  $\alpha(T)$ . Z tego punktu widzenia pomiary współczynnika rozszerzalności cieplnej przy liniowym wzroście temperatury są bardzo miarodajne, ponieważ dostarczają sporej liczby punktów ( $\varepsilon_k, \tau_k$ ). Z drugiej strony pomiary w warunkach izotermicznych są tak czasochłonne, że zazwyczaj uzyskuje się niewielką liczbę punktów doświadczalnych ( $\varepsilon_i, T_i$ ). Stąd też wyniki oznaczeń współczynnika rozszerzalności cieplnej metodą izotermiczną należy traktować jako mniej rzetelne, o ile nie uzyska się dostatecznej liczby danych pomiarowych pomiędzy punktami ( $\varepsilon_i, T_i$ ), odpo-



Rys. 8. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej próbki RC40 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarna kreskowana linia) i liniowego wzrostu temperatury (szara kreskowana linia)

Fig. 8. Linear thermal expansion coefficient of RC40 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

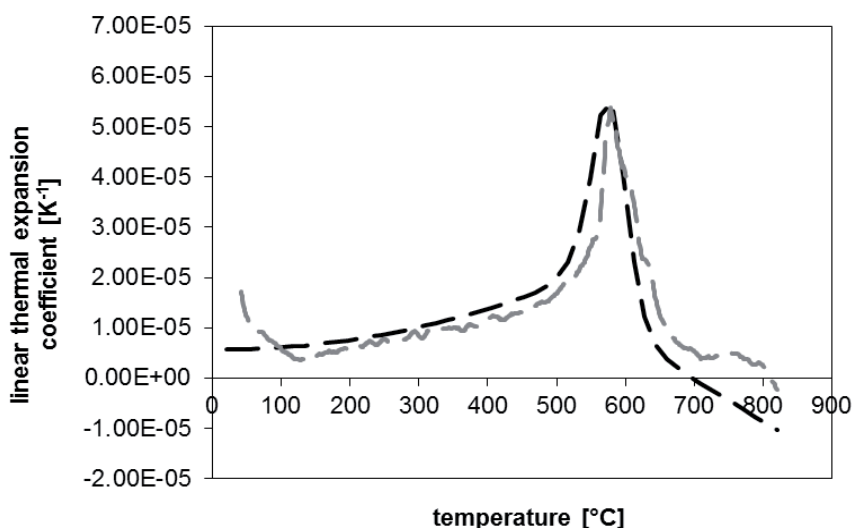


Rys. 9. Deformacja próbki RC60 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarne kwadraty) i liniowego wzrostu temperatury (szara linia); dane otrzymane w warunkach izotermicznych interpolowano linią kreskowaną

Fig. 9. Thermal strain of RC60 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

comparison we used a non-homogeneous building material (concrete containing ground ceramics as partial replacement of Portland cement). The measurements were performed with a push-rod dilatometer for the temperatures from 20 to 800°C. In the isothermal heating method samples are thermally equilibrated so that their temperature is well established. However, the method is rather time-consuming, usually generates a limited number of expe-





Rys. 10. Liniowy współczynnik rozszerzalności cieplnej próbki RC60 podczas ogrzewania do temperatury 800°C w warunkach izotermicznych (czarna kreskowana linia) i liniowego wzrostu temperatury (szara kreskowana linia)

Fig. 10. Linear thermal expansion coefficient of RC60 sample during heating up to 800°C with linear and isothermal heating. The grey line corresponds to the linear heating, the black squares to the isothermal heating, and the black dashed line to an interpolation of the isothermal data

wiadającymi zakresom temperaturowym, w których zaznaczają się znaczne różnice odkształcenia cieplnego.

Po drugie, w celu przeprowadzenia pomiaru odkształcenia termicznego  $\varepsilon$  w temperaturze  $T$  próbka powinna być w tej temperaturze stabilizowana. W przeciwnym razie wyznaczony współczynnik rozszerzalności cieplnej przybierze wartość pośrednią odpowiadającą temperaturze pomiędzy minimalną i maksymalną temperaturą w próbce podczas pomiaru. Dlatego też przy pomiarach metodą liniowego wzrostu temperatury wartość  $e_k$  nie odpowiada odkształceniu w temperaturze  $T = \tau_k$ , lecz jest równa odkształceniu w temperaturze  $T_k$  przesuniętej w stosunku do  $\tau_k$ , co pociąga za sobą przesunięcie krzywej  $e_{lin}(T)$  w stosunku do krzywej  $\varepsilon(T)$  obrazującej sytuację rzeczywistą. Przesunięcie to nie jest stałe w całym zakresie temperatur, w którym przeprowadza się pomiar, ale różni się w poszczególnych interwałach temperaturowych. Tak więc określenie  $\varepsilon(T)$  na podstawie  $e_{lin}(T)$  może okazać się niełatwym zadaniem, ponieważ krzywa  $e_{lin}(T+\Delta T_0)$  przesunięta na ogół o stałą wartość  $\Delta T_0 > 0$  może nie być zbieżna z  $\varepsilon(T)$ . Z drugiej strony w pomiarach w warunkach izotermicznych wartości  $\varepsilon_i$  mogą być z powodzeniem identyfikowane z odkształceniem cieplnym w temperaturze  $T = T_i$  i problem przesunięcia się nie pojawi. Z tego punktu widzenia pomiary w warunkach izotermicznych są bardziej niezawodne.

#### 4. Wnioski

W pracy badano zalety i wady metod pomiaru współczynnika rozszerzalności cieplnej w warunkach liniowego i izotermicznego ogrzewania. Posłużono się w celach porównawczych niejednorodnym materiałem budowlanym (beton zawierający zmielony materiał

ryminal data, and processes occurring in samples in various temperature intervals may not be observed. Obviously, a proper detection of sudden thermal length changes requires a large set of measurement data within the temperature interval where the changes take place. On the other hand, the linear heating method does not have these drawbacks. Its main disadvantage is that values of the thermal strain and, thus, of the linear thermal expansion coefficient correspond to temperatures slightly shifted with respect to the measured temperature. Nevertheless, the shift may be estimated, for example, if the dependence of thermal diffusivity coefficient on the temperature is known.

Using concrete samples of the same dimensions with various ceramics content, we demonstrated that the linear heating method for the measurement of the linear thermal expansion coefficient can be very convenient because it detects thermal changes of sample dimensions practically continually, thus allowing one to observe the associated thermal processes.

Moreover, the obtained experimental results should be more precise than in the isothermal heating method because the latter usually employs only a limited number of measured data on the thermal strain and there is a strong dependence of the linear thermal expansion coefficient on a fitting function. Finally, the higher is the rate of the linear heating, the bigger is the difference between the measured temperature and the real temperature in the sample. Therefore, by decreasing the heating rate in the linear heating method the measured data approach the real values of linear thermal expansion coefficient.

#### Acknowledgments

This research was supported by the Czech Science Foundation, Project No. P105/12/G059 and by the grant VEGA 1/0740/12 financed by the Ministry of Education of Slovakia.

#### Literatura / References

1. H. B. Callen, Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics. Wiley; 2<sup>nd</sup> edition, 1985.
2. A. M. Colliou, D. J. Powney, The mechanical and thermal properties of materials. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London, United Kingdom, 1973.
3. F. Vodák, R. Černý, J. Drchalová, Š. Hošková, O. Kapičková, O. Michalko, P. Semerák, J. Toman, Thermophysical properties of concrete for nuclear-safety related structures. Cement and Concrete Research **27**, 415-426 (1997).
4. L. Zuda, R. Černý, Measurement of linear thermal expansion coefficient of alkali-activated aluminosilicate composites up to 1000 °C. Cement & Concrete Composites **31**, 263-267 (2009).
5. Z. Shui, R. Zhang, W. Chen, D. Xuan, Effect of mineral admixtures on the thermal expansion properties of hardened cement paste. Construction and Building Materials **24**, 1761-1767 (2010).

ceramiczny jako zamiennik części cement portlandzkiego). Pomiar przeprowadzono za pomocą dylatometru w zakresie temperatur od 20 do 800°C. W metodzie izotermicznego wygrzewania próbki doprowadzono do równowagi termicznej, tak że ich temperatura była dokładnie ustalona. Jednakże metoda ta jest dość czasochłonna, uzyskuje się ograniczoną liczbę danych doświadczalnych i można nie zaobserwować procesów zachodzących w próbkach w różnych interwałach temperaturowych. Właściwa detekcja nagłych zmian długości wymaga, co jest oczywiste, zwielokrotnienia pomiarów w tych zakresach temperatur, w których mają miejsce przemiany. Pomiar w warunkach liniowego wzrostu temperatury pozwalają tego uniknąć, chociaż wartości odkształcenia cieplnego i w konsekwencji współczynnika rozszerzalności liniowej odpowiadają temperaturom nieznacznie odbiegającym od temperatur mierzonych, co jest wadą tej metody. Pomimo tego przesunięcie temperaturowe można oszacować, jeżeli tylko znana jest zależność przewodnictwa cieplnego od temperatury.

Na przykładzie identycznych co do wymiarów próbek betonów zawierających zróżnicowane ilości mielonego materiału ceramicznego wykazano przydatność metody polegającej na określaniu współczynnika rozszerzalności liniowej podczas liniowego wzrostu temperatury w próbce. Metoda ta jest bardzo dogodna, ponieważ pozwala na stwierdzenie odkształcenia cieplnego praktycznie w sposób ciągły i zaobserwowanie procesów towarzyszących ogrzewaniu próbki. Ponadto wyniki doświadczalne są bardziej precyzyjne niż w metodzie z izotermicznym wygrzewaniem, która opiera się na niewielkiej liczbie punktów doświadczalnych, a współczynnik rozszerzalności jest efektem dopasowania odpowiedniej funkcji. Co więcej, im wyższa jest szybkość wygrzewania tym większa jest różnica pomiędzy temperaturą mierzona i rzeczywistą temperaturą w próbce. Tak więc, w wyniku zmniejszenia szybkości wygrzewania w metodzie polegającej na liniowym wygrzewaniu badanej próbki otrzymano wyniki obliczeń współczynników rozszerzalności bliskie wartościom rzeczywistym.

## Acknowledgments

This research was supported by the Czech Science Foundation, Project No. P105/12/G059 and by the grant VEGA 1/0740/12 financed by the Ministry of Education of Slovakia.

6. D. L. Y. Kong, J. G. Sanjayan, Damage behavior of geopolymer composites exposed to elevated temperatures. *Cement & Concrete Composites* **30**, 986-991, (2008).
7. R. Černý, J. Maděra, J. Poděbradská, J. Toman, J. Drachalová, T. Klečka, K. Jurek, P. Rovnaníková, The effect of compressive stress on thermal and hygric properties of Portland cement mortar in wide temperature and moisture ranges. *Cement and Concrete Research* **30**, 1267-1276, (2000).
8. E. Vejmelková, P. Konvalinka, P. Padevet, R. Cerny, Effect of high temperatures on mechanical and thermal properties of carbon-fiber reinforced cement composite. *Cement Wapno Beton* **5**, 66 (2008).
9. T. Uygunoğlu, İ. B. Topçu, Thermal expansion of self-consolidating normal and lightweight aggregate concrete at elevated temperature. *Construction and Building Materials* **23**, 3063-3069 (2009).
10. D. X. Xuan, Z. H. Shui, Temperature dependence of thermal induced mesocracks around limestone aggregate in normal concrete. *Fire and Materials* **34**, 137-146 (2010).
11. M. Zeng, D. H. Shields, Nonlinear thermal expansion and contraction of asphalt concrete. *Canadian Journal of Civil Engineering* **26**, 26-34 (1999).
12. V. K. R. Kodur, M. A. Sultan, Effect of temperature on thermal properties of high-strength concrete. *Journal of Materials in Civil Engineering* **15**, 101-107 (2003).
13. P. W. Chen, D. D. L. Chung, Effect of polymer addition on the thermal stability and thermal expansion of cement. *Cement and Concrete Research* **25**, 465-469 (1995).
14. M. Guerrieri, J. Sanjayan, F. Collins, Residual strength properties of sodium silicate alkali activated slag paste exposed to elevated temperatures. *Materials and Structures* **43**, 765-773 (2010).
15. M. Guerrieri, J. Sanjayan, F. Collins, Residual compressive behavior of alkali activated concrete exposed to elevated temperatures. *Fire and Materials* **33**, 51-62 (2009).
16. E. Kamseu, C. Leonelli, D. Boccaccini, Non-contact dilatometry of hard and soft porcelain compositions. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **88**, 571-576 (2007).
17. Y. F. Fu, Y. L. Wong, C. S. Poon, C. A. Tang, P. Lin, Experimental study of micro/macro crack development and stress-strain relations of cement-based composite materials at elevated temperatures. *Cement and Concrete Research* **34**, 789-797 (2004).
18. P. Childs, A. C. L. Wong, N. Gowripalan, G. D. Peng, Measurement of the coefficient of thermal expansion of ultra-high strength cementitious composites using fibre optic sensors. *Cement and Concrete Research* **37**, 789-795 (2007).
19. C. Borgs, R. Kotecký, A rigorous theory of finite-size scaling at 1<sup>st</sup>-order phase-transitions. *Journal of Statistical Physics* **61**, 79-119 (1990).
20. C. Borgs, R. Kotecký, Surface-induced finite-size effects for first-order phase-transitions. *Journal of Statistical Physics*, **79**, 43-115 (1995).
21. M. A. Carpenter, E. K. H. Salje, A. Graeme-Barber, B. Wruck, M.T. Dove, K. S. Knight, Calibration of excess thermodynamic properties and elastic constant variations associated with the  $\alpha$ - $\beta$  phase transition in quartz. *American Mineralogist* **8**, 2-22 (1998).
22. I. Štubňa, A. Trník, L. Vozár, Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles. *Ceramics International* **33**, 1287-1291 (2007).
23. D. L. Lakshtanov, S. V. Sinogeikin, J. D. Bass, High-temperature phase transitions and elasticity of silica polymorphs. *Physics and Chemistry of Minerals* **34**, 11-22 (2007).