

## Właściwości cieplne w wysokich temperaturach betonu otrzymanego z aktywowanego alkaliami żużla i kruszywa z porcelany elektrotechnicznej

## Thermal properties of alkali activated slag with electrical porcelain aggregates at high temperatures

### 1. Wprowadzenie

Znajomość właściwości cieplnych materiałów zabezpieczających od ognia jest bardzo ważna w określaniu odporności na ogień konstrukcji budowlanych. Wśród tych parametrów przewodnictwo cieplne i ciepło właściwe mają największe znaczenie. Zwykle większość właściwości materiałowych mierzy się tylko w temperaturze pokojowej. Zakres wysokich temperatur nie jest zwykle interesujący dla inżynierów i projektantów. Może to czasem prowadzić do poważnych błędów w ocenie zachowania się ogniowego konstrukcji, ponieważ na przykład przewodnictwo cieplne licznych materiałów może wzrastać w zakresie wysokich temperatur.

Żużle aktywowane alkaliami należą do perspektywicznych materiałów w zakresie zabezpieczenia przed ogniem, ponieważ wykazują one niezwykłą odporność na wysokie temperatury (1). Jednak, pomimo że możliwości zastosowania w wysokich temperaturach materiałów glinokrzemianowych są znane od wielu lat (patrz na przykład (2)), pomiary ich właściwości w zakresie wysokich temperatur bardzo rzadko można spotkać w literaturze naukowej. Shoaib et al. (3) badał wpływ ogrzewania do 600°C na wytrzymałość na ściskanie zapraw z aktywowanego alkaliami żużla. Zuda et al. (4) analizowali wpływ wstępnej obróbki cieplnej do 1200°C na wytrzymałość na ściskanie i zginanie zaprawy z aktywowanego alkaliami żużla, z kruszywem z kwarcowego piasku. Zuda et al. (1) zmierzył przewodnictwo cieplne i ciepło właściwe zaprawy z aktywowanego alkaliami żużla i piasku kwarcowego w zależności od temperatury podczas ogrzewania do 1000°C.

W artykule omówiono pomiary przewodnictwa cieplnego i ciepła właściwego zaprawy z aktywowanego alkaliami żużla i kruszywa z porcelany elektrotechnicznej w zakresie temperatur do 1200°C.

### 1. Introduction

The knowledge of thermal material parameters of fire-protecting structures belongs to very important factors in the determination of fire resistance of building structures. Among these parameters, the thermal diffusivity and specific heat capacity are of greatest importance. Generally, most material parameters are commonly measured at room temperature only. The high-temperature range is usually not very interesting for engineers and designers. This may sometimes lead to serious mistakes in the evaluation of the structure's response to a fire because for instance thermal diffusivity of many materials can increase with temperature in the high temperature range.

Alkali-activated slags belong to perspective materials in the field of fire protection because they exhibit remarkable high-temperature resistance (1). However, although the potential for high-temperature applications of aluminosilicate materials is obvious for years (see, e.g., (2)), the measurements of their properties in high-temperature range are very sparse in the scientific literature. Shoaib et al. (3) studied the effect of heating to 600°C on the compressive strength of mortars on the basis of alkali-activated slag. Zuda et al. (4) analyzed the effect of thermal pre-treatment up to 1200°C on compressive and bending strengths of alkali activated slag mortar with quartz sand aggregates. Zuda et al. (1) measured thermal conductivity and specific heat capacity of alkali activated slag mortar with quartz sand aggregates as functions of temperature during their high-temperature exposure up to 1000°C.

In this paper, high temperature values of thermal diffusivity and specific heat capacity of alkali activated slag with electrical porcelain aggregates are measured in the temperature range up to 1200°C.

## 2. Materiały i próbki

Do sporządzenia próbek wykorzystano drobno zmielony żużel czeski z Kotouča od firmy Štramberk, jego skład chemiczny podano w tabelicy 1, a uziarnienie w tabelicy 2. Jako aktywator zastosowano roztwór szkła wodnego. Przygotowano go z użyciem odczynnika Portil-A, który był wysuszonym krzemianem sodowym (Cognis Iberia, s.l. Spain).

Tablica 1 / Table 1

### SKŁAD CHEMICZNY ŻUŻLA

#### CHEMICAL COMPOSITION OF APPLIED SLAG

SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	MnO %	Cl- %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	SO <sub>3</sub> %
38.6	0.52	7.22	38.77	12.90	0.50	0.06	0.21	0.38	0.36

Tablica 2 / Table 2

### UZIARNIENIE ŻUŻLA

#### SLAG GRANULOMETRY

Pozostałość na sicie Sieve residue		Powierzchnia właściwa Specific surface cm <sup>2</sup> /g
0.045 mm %	0.09 mm %	
12.4	1.9	3920

Elektrotechniczną porcelaną dostarczyła firma P-D Refractories CZ, z Wielkich Opatowic i zastąpiła ona kruszywo piaskowe, ze względu na jej lepsze właściwości w wysokich temperaturach. Jej porowatość wynosiła 0,3%, absorpcja wilgoci w punkcie nasycenia 0,1%, gęstość objętościowa 2350 kg/m<sup>3</sup>. Skład chemiczny porcelany elektrotechnicznej podano w tabelicy 3, a uziarnienie w tabelicy 4.

Skład mieszanki, z której wykonano próbki podano w tabelicy 5.

Technologia przygotowania próbek była następująca. Najpierw szkło wodne zmieszano z wodą. Roztwór ten zmieszano następnie z jednorodną mieszaniną żużlowo-kruszywową. Gotową mieszankę umieszczono w formach o wymiarach 71x71x71 mm i zawibrowano. Próbkę wyjęto z form po 24 godzinach i przechowywano przez następne 27 dni w wodzie, w temperaturze pokojowej. Każdy pomiar obejmował trzy próbki.

## 2. Materials and samples

Fine-ground slag of Czech origin (Kotouč Štramberk, Ltd.) was used for sample preparation. Its chemical composition is shown in Table 1, its granulometry in Table 2. As alkali activator, water glass solution was used. It was prepared using Portil-A dried sodium silicate preparative (Cognis Iberia, s.l. Spain).

Electrical porcelain provided by P-D Refractories CZ, Velké Opatovice, was used instead of commonly used sand aggregates because of its more convenient high-temperature properties. Its porosity was 0.3%, water absorption at saturation 0.1%, bulk density 2350 kg/m<sup>3</sup>. Chemical composition of the electrical porcelain is given in Table 3, its granulometry in Table 4.

Tablica 3 / Table 3

### SKŁAD CHEMICZNY PORCELANY ELEKTROTECHNICZNEJ

#### CHEMICAL COMPOSITION OF ELECTRICAL PORCELAIN

SiO <sub>2</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CaO %	MgO %	Na <sub>2</sub> O %	K <sub>2</sub> O %	TiO <sub>2</sub> %
48.6	0.8	45.4	0.3	0.2	1.0	2.9	0.7

Tablica 4 / Table 4

### UZIARNIENIE PORCELANY ELEKTROTECHNICZNEJ

#### ELECTRICAL PORCELAIN GRANULOMETRY

Wymiar oczka sita, mm Sieve mesh, mm		4.00	2.50	1.00	0.50	0.25	0.125	0.090	0.063	0.045
Całkowita pozostałość na sicie, % Total sieve residue, %	frakcja 0-1 mm fraction	–	–	0.69	45.24	70.76	89.98	93.4	98.99	99.99
	frakcja 1-3 mm fraction	–	4.12	78.33	99.57	99.94	99.94	99.95	98.98	100.00
	frakcja 3-6 mm fraction	69.31	95.52	99.97	99.98	99.99	100.00	–	–	–

Tablica 5 / Table 5

### SKŁAD MIESZANKI DO PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

#### COMPOSITION OF MIXTURE FOR SAMPLE PREPARATION

Porcelana elektrotechniczna, g Electrical porcelain, g			Żużel, g Slag, g	Aktywator alkaliczny stanowiący domieszkę krzemionkową, g Alkali-activation silicate admixture, g	Woda, ml Water, ml
frakcja 0-1 mm fraction	frakcja 1-3 mm fraction	frakcja 3-6 mm fraction			
450	450	450	450	90	190

### 3. Metody doświadczalne służące do oznaczenia właściwości cieplnych w wysokich temperaturach

#### 3.1. Ciepło właściwe

Ponieważ metody adiabatyczne nie są zbyt odpowiednie do pomiaru wysoko-temperaturowego ciepła właściwego materiałów budowlanych, przede wszystkim z tego względu, że jest konieczne stosowanie stosunkowo dużych próbek, zastosowano nieadiabatyczną metodę Toman i Černego (5) do oznaczenia zależnego od temperatury ciepła właściwego. Przedstawimy główne założenia tej metody.

Nieadiabatyczny kalorymetr ma zbiornik mieszający o objętości 2,5 litra. Objętość pomiarowej cieczy (w tym przypadku wody) około 1 litr. Maksymalna objętość próbek pomiarowych 1 litr. Ilość strat cieplnych układu nieadiabatycznego wyznacza się przeprowadzając kalibrację. Kalorymetr wypełnia się wodą, której temperatura różni się od temperatury otaczającego powietrza. Następnie mierzy się zmiany temperatury wody w czasie  $T_c(t)$ .

Metoda pomiarowa opiera się na dobrze znanych zasadach. Próbkę ogrzewa się do temperatury wstępnej  $T_s$  w piecu, a następnie umieszcza w wodzie, w kalorymetrze. Następnie mierzy się zmiany temperatury wody w czasie  $T_w(t)$  mieszając powoli wodę cały czas, aż do czasu, w którym temperatury mierzonej próbki i kalorymetru zrównają się. Skorygowaną (adiabatyczną) temperaturę  $T_r(t)$  przy uwzględnieniu strat ciepła oblicza się uwzględniając poprawkę  $\Delta T(t)$  z krzywej kalibracyjnej  $T_c(t)$ ,

$$T_r(t) = T_w(t) + \Delta T(t), \quad [1]$$

gdzie:

$$\Delta T(t_i) = \sum_{j=1}^i \Delta T(t_j) \quad [2]$$

$$t_i = \sum_{j=1}^i \Delta t_j \quad [3]$$

Teoretyczną temperaturę równowagową układu próbka-kalorymetr na końcu pomiaru  $T_e$  wylicza się z zależności:

$$T_e = \lim_{t \rightarrow \infty} T_r(t). \quad [4]$$

Bilans cieplny układu kalorymetr-próbka można zapisać w następującej formie:

$$m_c(T_s - T_e) = (K + m_w c_w)(T_e - T_{w0}) + \Delta m \cdot L - Q_r \quad [5]$$

gdzie:

$m$  – masa próbki,

$c$  – ciepło właściwe próbki w przedziale temperatur  $[T_e, T_s]$ ,

$K$  – pojemność cieplna kalorymetru,

$m_w$  – masa wody,

$c_w$  – ciepło właściwe wody,

$L$  – ciepło parowania wody,

$Q_r$  – ciepło reakcji,

$\Delta m$  – masa odparowanej wody

The composition of the mixture for sample preparation is presented in Table 5. The technology of sample preparation was as follows. First, the silicate preparative was mixed with water. The solution was then mixed into the homogenized slag-aggregate mixture. The final mixture was put into 71x71x71 mm molds and vibrated. The specimens were demolded after 24 hours and then stored for further 27 days in water bath at laboratory temperature. Three specimens were studied for every measurement.

### 3. Experimental methods for determination of thermal parameters in high-temperature range

#### 3.1. Specific heat capacity

As the adiabatic methods are not very suitable for measuring high-temperature specific heat capacity of building materials, mainly because of the necessity to use relatively large samples, a nonadiabatic method by Toman and Černý (5) was employed for the determination of temperature-dependent specific heat capacity. We will present the main idea of the method in what follows.

The nonadiabatic calorimeter has a mixing vessel with a volume of 2.5 liters. The volume of the measuring fluid (water in this case) is about 1 liter. The maximum volume of the measured samples is 1 liter. The amount of heat loss of the nonadiabatic system is determined using a calibration. The calorimeter is filled with water, whose temperature is different from the ambient air. Then, the relation of water temperature to time,  $T_c(t)$ , is measured.

The measuring method itself is based on well-known principles. The sample is heated to a predetermined temperature  $T_s$  in a furnace and then put into the calorimeter with water. Then, the relation of water temperature to time  $T_w(t)$  is measured, water being slowly stirred all the time, until the temperatures of the measured sample and the calorimeter are equal. The corrected (adiabatic) temperature  $T_r(t)$  taking the heat loss into account is calculated using the corrections  $\Delta T(t)$  obtained from the calibration curve  $T_c(t)$ ,

$$T_r(t) = T_w(t) + \Delta T(t), \quad [1]$$

where

$$\Delta T(t_i) = \sum_{j=1}^i \Delta T(t_j) \quad [2]$$

$$t_i = \sum_{j=1}^i \Delta t_j \quad [3]$$

The theoretical equilibrated temperature of the sample-calorimeter system at the end of the test  $T_e$  is then calculated as

$$T_e = \lim_{t \rightarrow \infty} T_r(t). \quad [4]$$

The heat balance of the sample-calorimeter system can be written in the form:

$$m_c(T_s - T_e) = (K + m_w c_w)(T_e - T_{w0}) + \Delta m \cdot L - Q_r \quad [5]$$

where  $m$  is the mass of the sample,  $c$  is the specific heat capacity of the sample in the temperature interval  $[T_e, T_s]$ ,  $K$  is the heat capacity of the calorimeter,  $m_w$  is the mass of the water,  $c_w$  is the

$$\Delta m = m + m_{cw} - m_s - \Delta m_N - \Delta m_{sc} \quad [6]$$

gdzie:

$m_{cw}$  – masa kalorymetru z wodą przed pomiarem,

$m_s$  – masa układu kalorymetr – woda – próbka po pomiarze,

$\Delta m_N$  – masa wody odparowanej podczas pomiaru (ta strata ciepła została już uwzględniona w stracie ciepła krzywej kalibracyjnej),

$\Delta m_{sc}$  – zmiana masy spowodowana reakcją chemiczną próbki z wodą (to jest hydrolizą). Wartość tę można otrzymać z różnicy  $\Delta m_{sc} = m - m_D$ , gdzie  $m_D$  jest masą wysuszonej próbki po pomiarze. Pozostałe człony równania [5] mają analogiczne znaczenie jak poprzednio.

Oznaczając ciepło właściwe  $c$  wprost z równania [5] otrzymamy średnią jego wartość  $c_0$  w przedziale  $[T_e, T_s]$ , a mianowicie:

$$c_0 = \frac{(K + m_w c_w)(T_e - T_{wo}) + \Delta m \cdot L - Q_r}{m(T_s - T_e)} \quad [7]$$

Jednak z fizycznego punktu widzenia bardziej prawidłowe jest oznaczenie ciepła właściwego na zasadzie wielopunktowej zależności zgodnie z jego definicją:

$$c(T_i) = \frac{\partial h}{\partial T}(T_i) \quad [8]$$

gdzie  $h$  jest entalpią właściwą.

Stosując zależność [8] do oznaczenia ciepła właściwego, musimy wyznaczyć punkt zerowy w skali entalpii, to jest musimy ustalić, że wszystkie obliczenia entalpii odnoszą się do pewnej stałej temperatury. Tą temperaturą odniesienia może być na przykład  $T_k = 0^\circ\text{C}$ . Dodając do obu stron równania [5]

$$Q = m \cdot c_e \cdot (T_e - T_k) \quad [9]$$

gdzie:  $c_e$  średnie ciepło właściwe próbki w przedziale temperatur  $[0, T_e]$ , a następnie dzieląc przez  $m$  otrzymujemy następujące wyrażenie:

$$h(T_s) = \frac{(K + m_w c_w)(T_e - T_{wo}) + \Delta m \cdot L - Q_r}{m} + c_e(T_e - T_k). \quad [10]$$

Przyjmuje się, że wartość  $c_e$  jest stała co wynika z warunku:

$$T_s - T_e \gg T_e - T_k \quad [11]$$

i można ją zmierzyć, na przykład za pomocą klasycznej metody adiabatycznej.

Przeprowadzając szereg pomiarów dla różnych temperatur próbki  $T_i$  otrzymujemy szereg punktów  $[T_i, h(T_i)]$ . Analiza regresyjna tej funkcji uzyskanej metodą wielu punktów daje zależność  $h = h(T)$ , a wykorzystując wzór [8] także funkcję  $c = c(T)$ , jako pierwszą pochodną  $h$  względem  $T$ .

### 3.2. Przewodnictwo ciepła

W celu oznaczenia przewodnictwa ciepła w wysokiej temperaturze wykorzystano metodę całkowania Drchalovej i Černego (6). Metoda ta została pierwotnie opracowana w celu oznaczenia transportu wilgoci jako metoda dynamiczna opierająca się na odwrotnej analizie pola wilgotności. Jako równanie wyrażające przewodnictwo

specific heat capacity of water,  $T_{wo}$  is the initial water temperature,  $L$  is the latent heat of evaporation of water,  $Q_r$  is the reaction heat,  $\Delta m$  is the mass of evaporated water,

$$\Delta m = m + m_{cw} - m_s - \Delta m_N - \Delta m_{sc} \quad [6]$$

$m_{cw}$  is the mass of the calorimeter with water before the measurement,  $m_s$  is the mass of the system calorimeter-water-sample after measurement,  $\Delta m_N$  is the mass of water, naturally evaporated during the measurement (this heat loss is already included in the heat loss calibration curve),  $\Delta m_{sc}$  is the change of mass due to the chemical reaction of the sample with water (e.g., hydrolysis). This value can be obtained as  $\Delta m_{sc} = m - m_D$ , where  $m_D$  is the mass of the dried sample after the measurement. The remaining symbols in Eq. [5] are the same as before.

Determining the specific heat capacity  $c$  directly from Eq. [5] we would obtain a mean value of the specific heat capacity,  $c_0$ , in the interval  $[T_e, T_s]$  by

$$c_0 = \frac{(K + m_w c_w)(T_e - T_{wo}) + \Delta m \cdot L - Q_r}{m(T_s - T_e)} \quad [7]$$

However, from the physical point of view, it is more correct to determine the value of the specific heat capacity "point-wise", in accordance with the definition of specific heat capacity,

$$c(T_i) = \frac{\partial h}{\partial T}(T_i) \quad [8]$$

where  $h$  is the specific enthalpy.

Using relation [8] to determine the specific heat capacity, we have to specify the zero-point of the enthalpy scale, i.e., we have to ensure that all the enthalpy calculations are related to a certain constant temperature. This reference temperature can be, for example,  $T_k = 0^\circ\text{C}$ . Upon adding

$$Q = m \cdot c_e \cdot (T_e - T_k) \quad [9]$$

where  $c_e$  is the mean specific heat capacity of the sample in the temperature interval  $[0, T_e]$ , to both sides of equation [5], and dividing by  $m$ , we obtain the following

$$h(T_s) = \frac{(K + m_w c_w)(T_e - T_{wo}) + \Delta m \cdot L - Q_r}{m} + c_e(T_e - T_k). \quad [10]$$

The value of  $c_e$  is considered to be constant, taking into account the condition

$$T_s - T_e \gg T_e - T_k \quad [11]$$

and it can be measured, for example, using the classical adiabatic method.

Performing a set of measurements for various sample temperatures  $T_i$ , we obtain a set of points  $[T_i, h(T_i)]$ . A regression analysis of this point-wise given function results in a functional relationship for  $h = h(T)$  and, using relation [8], also in the function  $c = c(T)$  as the first derivative of  $h$  with respect to  $T$ .

### 3.2. Thermal diffusivity

For the determination of high-temperature thermal diffusivity the double integration method by Drchalová and Černý (6) was used.

ciepła i pole temperatur można zastosować z małymi zmianami wyrażenie, które zostanie poniżej opisane.

Podstawowa zasada pomiaru polega na określeniu pola temperatur  $T(x, t)$  w próbce ogrzewanej z jednej strony, a następnie rozwiązaniu odwrotnie przewodnictwa ciepła. Zakładamy, że  $T(t)$  i  $T(x)$  są monotonicznymi funkcjami i wybieramy stałą wartość temperatury,  $\tau = T(x, t)$ . Musi więc występować związek parametryczny  $x = x_0(\tau, t)$ ,  $t = t_0(\tau, x)$ , w których obie wielkości  $x_0$  i  $t_0$  będą funkcjami monotonicznymi. Uwzględniając ten fakt i całkując równanie przewodnictwa ciepła dla  $x$  i  $t$  dochodzimy do

$$\int_{t_i}^{t_n} \int_0^{x_0(\tau, t)} \frac{\partial T}{\partial t} dx dt = a(\tau) \int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial x}(x_0(\tau, t), t) dt - \int_{t_i}^{t_n} \frac{j_Q(0, t)}{\rho(\tau)c(\tau)} dt \quad [12]$$

gdzie  $j_Q(0, t)$  strumień ciepła dla  $x = 0$ .

Lewa strona (LS) równania [12] może być zmieniona jeżeli uwzględnimy kształt pola całkowania:

$$LS = \int_{t_i}^{t_n} \int_0^{x_0(\tau, t)} \frac{\partial T}{\partial t} dx dt = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} dx \int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial t} dt + \int_{x_0(\tau, t_i)}^{x_0(\tau, t_n)} dx \int_{t_0(\tau, x)}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial t} dt \quad [13]$$

Podstawiając

$$\int \frac{\partial T}{\partial t} dt = \int dT = I_T(T) \quad [14]$$

otrzymujemy

$$LS = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} [I_T(T(x, t_n)) - I_T(T(x, t_i))] dx + \int_{x_0(\tau, t_i)}^{x_0(\tau, t_n)} [I_T(T(x, t_n)) - I_T(\tau)] dx = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} I_T(T(x, t_n)) dx - \int_0^{x_0(\tau, t_i)} I_T(T(x, t_i)) dx - I_T(\tau)[x_0(\tau, t_n) - x_0(\tau, t_i)] \quad [15]$$

Podstawiając [15] do zależności [12] otrzymujemy

$$a(\tau) = \frac{\int_0^{x_0(\tau, t_n)} I_T(T(x, t_n)) dx - \int_0^{x_0(\tau, t_i)} I_T(T(x, t_i)) dx - I_T(\tau)[x_0(\tau, t_n) - x_0(\tau, t_i)] - \int_{t_i}^{t_n} \frac{j_Q(0, t)}{\rho(\tau)c(\tau)} dt}{\int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial x}(x_0(\tau, t), t) dt} \quad [16]$$

z którego dla  $t_j > t_i$  strumień ciepła przy  $x = 0$  można wyliczyć z wyrażenia:

$$j_Q\left(0, \frac{t_j + t_i}{2}\right) = \frac{1}{t_j - t_i} \int_0^D [\rho(T)c(T)T(x, t_j) - \rho(T)c(T)T(x, t_i)] dx \quad [17]$$

gdzie:  $D$  długość jednowymiarowej przestrzeni, którą rozpatrujemy.

Metoda pomiarowa przedstawia się następująco. Próbkę jest jednostronnie ogrzewana, a ściany boczne są izolowane za pomocą pieca, w którym panuje stała temperatura. Wzdłuż podłużnej osi próbki jest rozmieszczonych szereg sensorów do pomiaru temperatury, co umożliwi bezpośrednią rejestrację pola temperaturowego w próbce poddanej pomiarowi za pomocą komputera. Z uzyskanych krzywych pomiarowych  $T(x, t)$  wybiera się zbiór 8-10 krzywych i one stanowią podstawę do obliczeń. Najpierw krzywe  $T(x, t)$  uzyskane pomiarowo stanowią przedmiot analizy regresyjnej. Następnie wybieramy wielkość temperatury  $\tau$ , oznaczamy pole

The method was developed originally for moisture transport as a dynamic method based on an inverse analysis of moisture field. For heat conduction equation and temperature field it can be applied with minor changes only which are described in what follows.

The basic principle of the method consists in measuring the temperature field  $T(x, t)$  in the sample at one-sided heating and the subsequent solution of the inverse heat conduction problem. We suppose  $T(t)$  and  $T(x)$  to be monotonic functions and choose a constant value of temperature,  $\tau = T(x, t)$ . Then must exist one-to-one parametrizations  $x = x_0(\tau, t)$ ,  $t = t_0(\tau, x)$  where both  $x_0$  and  $t_0$  are monotonic functions. Considering this fact, an integration of heat conduction equation by  $x$  and  $t$  leads to

$$\int_{t_i}^{t_n} \int_0^{x_0(\tau, t)} \frac{\partial T}{\partial t} dx dt = a(\tau) \int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial x}(x_0(\tau, t), t) dt - \int_{t_i}^{t_n} \frac{j_Q(0, t)}{\rho(\tau)c(\tau)} dt \quad [12]$$

where  $j_Q(0, t)$  is the heat flux at  $x=0$ .

The left-hand side (LS) of Eq. [12] can be modified by accounting for the shape of the integration area:

$$LS = \int_{t_i}^{t_n} \int_0^{x_0(\tau, t)} \frac{\partial T}{\partial t} dx dt = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} dx \int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial t} dt + \int_{x_0(\tau, t_i)}^{x_0(\tau, t_n)} dx \int_{t_0(\tau, x)}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial t} dt \quad [13]$$

Denoting

$$\int \frac{\partial T}{\partial t} dt = \int dT = I_T(T) \quad [14]$$

we obtain

$$LS = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} [I_T(T(x, t_n)) - I_T(T(x, t_i))] dx + \int_{x_0(\tau, t_i)}^{x_0(\tau, t_n)} [I_T(T(x, t_n)) - I_T(\tau)] dx = \int_0^{x_0(\tau, t_n)} I_T(T(x, t_n)) dx - \int_0^{x_0(\tau, t_i)} I_T(T(x, t_i)) dx - I_T(\tau)[x_0(\tau, t_n) - x_0(\tau, t_i)] \quad [15]$$

Substituting [15] into [12] we arrive at

$$a(\tau) = \frac{\int_0^{x_0(\tau, t_n)} I_T(T(x, t_n)) dx - \int_0^{x_0(\tau, t_i)} I_T(T(x, t_i)) dx - I_T(\tau)[x_0(\tau, t_n) - x_0(\tau, t_i)] - \int_{t_i}^{t_n} \frac{j_Q(0, t)}{\rho(\tau)c(\tau)} dt}{\int_{t_i}^{t_n} \frac{\partial T}{\partial x}(x_0(\tau, t), t) dt} \quad [16]$$

where for  $t_j > t_i$  the heat flux at  $x=0$  can be calculated as

$$j_Q\left(0, \frac{t_j + t_i}{2}\right) = \frac{1}{t_j - t_i} \int_0^D [\rho(T)c(T)T(x, t_j) - \rho(T)c(T)T(x, t_i)] dx \quad [17]$$

where  $D$  is the length of the one-dimensional domain under consideration.

The measuring procedure consists then in the following. One-side heating of a specimen with thermally insulated lateral faces is realized using a furnace where a constant temperature is maintained. Along the longitudinal axis of the sample, a set of temperature sensors is positioned, which makes it possible to record the temperature field through a measuring unit by a PC. From the measured  $T(x, t)$  curves, a set of 8-10 curves is chosen, and these curves are used in the computational treatment. First,



całkowania dla tej wielkości i obliczamy odpowiadającą jej wartość przewodnictwa cieplnego  $a(\tau)$  za pomocą wzoru [16]. Operację tę powtarza się dla dostatecznej liczby wartości  $\tau$ , tak aby w końcu otrzymać określoną wielopunktowo funkcję  $[\tau, a(\tau)]$ .

#### 4. Wyniki doświadczalne i dyskusja

Gęstość nasypową i porowatość otwartą badanego glinokrzemianowego tworzywa w zależności od temperatury podano w tablicy 6. Wyniki te otrzymano za pomocą znanej metody próżniowego nasycania wodą (patrz np. (7)). Porowatość i gęstość nasypowa ulegały tylko nieznacznym zmianom podczas ogrzewania do 600°C. Natomiast ogrzewanie do 800°C i 1000°C powoduje zmniejszenie gęstości nasypowej o 10% i wzrost porowatości o 40% w porównaniu z danymi odniesienia w temperaturze pokojowej. Oznacza to zmiany strukturalne i/lub chemiczne reakcje w materiale. Po ogrzaniu do temperatury 1200°C badane tworzywo ma bardzo podobne podstawowe właściwości do tych odnoszących się do temperatury pokojowej.

Na rysunku 1 pokazano zależność ciepła właściwego zaprawy

Tablica 6 / Table 6

PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI TWORZYWA GLINOWOKRZEMIANOWEGO

BASIC PROPERTIES OF THE STUDIED ALUMINOSILICATE MATERIAL

Podgrzanie do temperatury Thermal load	Gęstość pozorna Bulk density kg/m <sup>3</sup>	Porowatość Porosity m <sup>3</sup> /m <sup>3</sup>
25°C	2101	0.21
200°C	2184	0.23
400°C	2105	0.24
600°C	2164	0.24
800°C	1977	0.28
1000°C	1948	0.29
1200°C	2117	0.21

glinokrzemianowej z porcelaną elektrotechniczną od temperatury. Funkcja  $c(T)$  ma pierwsze maksimum w około 200°C i po niewielkim spadku w 400°C zaczyna szybciej wzrastać, osiągając drugie maksimum w około 1000°C. Oznacza to, że reakcja egzotermiczna może zachodzić w przybliżeniu w zakresie temperatur 700–1000°C.

To ostatnie maksimum wydaje się przypadać nieco za wysoko dla rozważań samego ciepła właściwego. Przekracza ono dwu i półkrotnie wartość w temperaturze pokojowej. Trzeba jednak zauważyć, że jako wynik zastosowanej metody otrzymuje się w rzeczywistości wartość „efektywnego ciepła właściwego”, które może także odzwierciedlać pewne inne zmiany en-

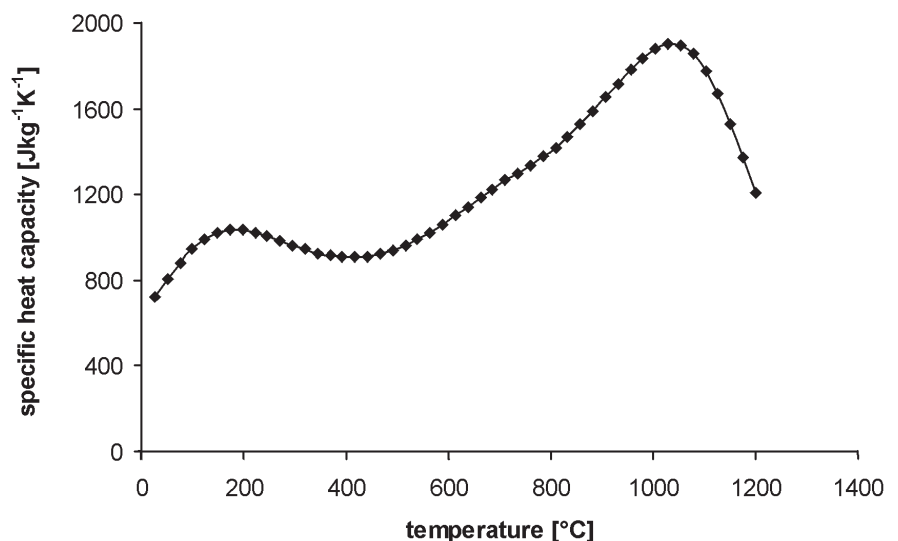
the measured  $T(x,t)$  curves are subject of a regression analysis. Then, we choose a temperature value  $\tau$ , determine the integration area for this value and calculate the corresponding value of thermal diffusivity  $a(\tau)$  by Eq. [16]. This procedure is repeated for a sufficient number of  $\tau$  values so that we finally obtain a point-wise given function  $[\tau, a(\tau)]$ .

#### 4. Experimental results and discussion

Bulk density and open porosity of the studied aluminosilicate material in dependence on temperature are presented in Table 6. The data were obtained using the common water vacuum saturation method (see e.g. (7)). The porosity and bulk density were changed only moderately for heating up to 600°C. However, heating to 800°C and 1000°C led to a decrease of bulk density down to 10% and increase of porosity up to 40% in comparison with reference room temperature data. This indicates structural changes and/or chemical reactions in the material. After heating to the temperature of 1200°C the studied material exhibited very similar basic properties to those at room temperature.

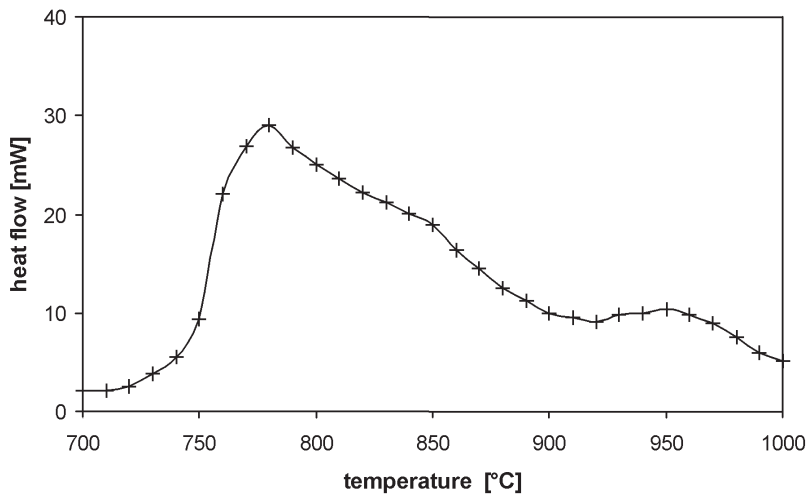
Fig. 1 shows the dependence of specific heat capacity of the aluminosilicate with electrical porcelain aggregates on temperature. The  $c(T)$  function has the first maximum at about 200°C and after decreasing a little at 400°C it begins to increase faster, with the second maximum at about 1000°C. This means that an exothermal reaction could take place in the temperature range of approximately 700-1000°C.

This last maximum seems to be a little high for pure specific heat capacity considerations. It exceeds two-and-a-half times the room temperature value. However, it should be noted that the result of the applied method is in fact a value of “effective specific heat capacity” which may also reflect some other changes in enthalpy as for instance the enthalpy of chemical reactions taking place in a particular temperature range or enthalpy of phase change (see (8) for a more detailed analysis). In our case it means that an exothermal process could take place in the temperature range of



Rys. 1. Ciepło właściwe tworzywa glinowokrzemianowego w funkcji temperatury

Fig. 1. Specific heat capacity of the studied aluminosilicate material as function of temperature

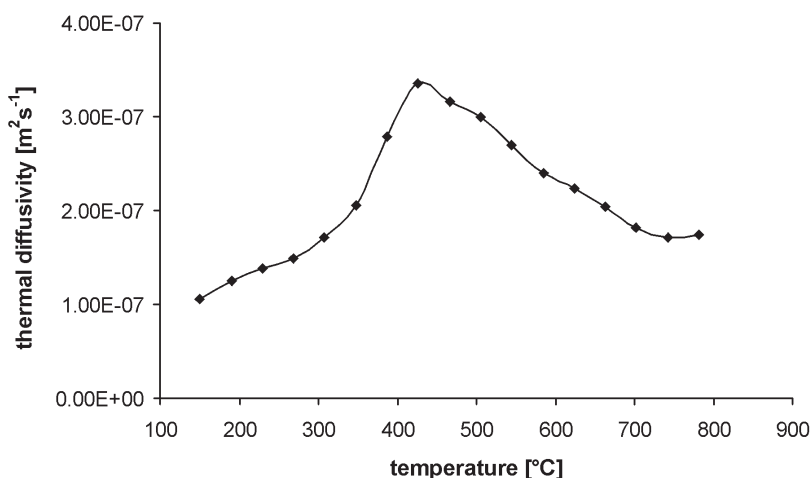


Rys. 2. Krzywa DTA tworzywa glinowkrzemianowego

Fig. 2. DTA of the studied aluminosilicate material

talpii, jak na przykład entalpię reakcji chemicznych zachodzących w pewnym zakresie temperatur lub entalpię przemian fazowych (patrz (8) dla dokładnej analizy). W naszym przypadku oznacza to, że proces egzotermiczny mógł mieć miejsce z zakresie temperatur od 700-1000°C w przybliżeniu. Znajduje to potwierdzenie w krzywej DTA pokazanej na rysunku 2, na której występuje pik egzotermiczny z maksimum w około 780°C.

W wyjaśnieniu powodów wystąpienia piku egzotermicznego na krzywej DTA można zastosować rentgenografię (4). Jej wyniki wskazują powstawanie (w porównaniu z próbką wyjściową) w około 800°C akermanitu  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , co może wyjaśniać przebieg krzywej DTA. Trzeba zauważyć, że powstawanie akermanitu w tworzywie glinokrzemianowym w wyniku ogrzewania ma bardzo duże konsekwencje dla jego praktycznego stosowania. Akermanit jest znany ze swojej bardzo dużej trwałości cieplnej o czym donoszą liczne publikacje z zakresu mineralogii (patrz np. (9)). Z tego względu porowata struktura oparta na akermanicie, która utworzyła się w analizowanym materiale stanowi bardzo dobry warunek wstępny do jego stosowania w warunkach wysokich temperatur.



Rys. 3. Przewodnictwo ciepła glinowkrzemianowego tworzywa w funkcji temperatury

Fig. 3. Thermal diffusivity of the studied aluminosilicate material as function of temperature

approximately 700-1000°C. This was confirmed by the detail of DTA (differential thermal analysis) curve in Fig. 2 which revealed an exothermic process with a maximum at about 780°C.

In the analysis of the reasons for the appearance of the exothermic peak on the DTA curve, the results of XRD (X-ray diffraction) study performed in (4) could be utilized. They indicated additional formation (as compared to the reference state) and subsequent crystallization of the mineral akermanite  $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ , at about 800°C which could well explain the DTA findings. It should be noted that the formation of akermanite in the studied aluminosilicate material due to the thermal load has very important consequences for its practical use. Akermanite is known as a material with very high thermal stability as it was demonstrated in a number of mineralogical publications (see, e.g., (9)).

Therefore, a porous structure based on akermanite which was formed in the analyzed material makes very good prerequisites for its applications in high-temperature conditions.

The thermal diffusivity vs. temperature function determined by the double integration method in Fig. 3 increased about three times between 150°C and 400°C and then it began to decrease. These changes in the  $\alpha(T)$  function calculated using inverse analysis of measured temperature fields have their origin in two fundamental factors. The first of them is that the measurements are dynamic. The temperature fields are measured typically for only about 30 minutes because one of the limiting conditions of the applied inverse analysis method is that the heat flux at the end of the sample not being in contact with the hot environment of the furnace should be equal to zero. Therefore, all chemical decomposition processes and phase change processes taking place at elevated temperatures affect the measurements in a very significant way.

The second important factor influencing the calculated  $\alpha(T)$  functions is convection and radiation effects in the high temperature range. In the experimental setup applied for measurements where the temperature gradients exist in the whole volume of the sample these effects cannot be avoided. Therefore, the thermal diffusivity determined in our experiment is not the classical thermal diffusivity in Fourier's sense as in the most of other methods but generalized or apparent thermal diffusivity that includes in certain extent also other modes of heat transfer. This fact could be beneficial for the practice in some cases. For instance, in the assessment of the influence of a fire on a dividing structure or in any other case where one-sided heating occurs this apparent thermal diffusivity can be conveniently used instead of the common thermal diffusivity coefficient exactly in the same way.

## 5. Conclusions

The measurements of thermal parameters of the alkali activated slag composite with electrical porcelain

Przewodnictwo cieplne w funkcji temperatury oznaczone w oparciu o metodę dwukrotnego całkowania pokazane na rysunku 3 rośnie około 3 razy pomiędzy 150°C a 400°C, a następnie zaczyna maleć. Te zmiany funkcji  $\alpha(T)$  obliczone za pomocą odwróconej analizy zmierzonego pola temperatur są spowodowane dwoma podstawowymi czynnikami. Pierwszy z nich jest związany z dynamiczną metodą pomiarów. Pola temperaturowe są mierzone typowo przez około 30 minut ponieważ jednym z ograniczających czynników zastosowanej metody odwróconej analizy jest, że strumień ciepła na końcu próbki nie pozostającej w kontakcie z gorącym środowiskiem pieca powinien być równy zero. Z tego względu wszystkie procesy chemicznego rozkładu i przemian fazowych zachodzące w podwyższonych temperaturach wpływają na pomiary w sposób bardzo znaczny.

Drugim ważnym czynnikiem wpływającym na obliczoną funkcję  $\alpha(T)$  stanowi wpływ konwekcji i promieniowanie w zakresie wysokich temperatur. W doświadczalnej serii zastosowanej w pomiarach, w których występował gradient temperatury w całej objętości próbki efektów tych nie można było uniknąć. Z tego względu przewodnictwo cieplne oznaczone w naszych doświadczeniach nie jest klasycznym przewodnictwem ciepła w ujęciu fourierowskim jak w większości innych metod lecz uogólnione lub pozorne przewodnictwo ciepła, które obejmuje w pewnym zakresie także inne rodzaje przenoszenia ciepła. Ten fakt może być korzystny w praktyce z pewnych powodów. Na przykład w ocenie wpływu ognia na oddzielającą zaporę lub w innych przypadkach, w których zachodzi jednostronne nagrzewanie to pozorne przewodnictwo ciepła może być wygodnie wykorzystane zamiast klasycznego współczynnika przewodnictwa ciepła dokładnie w taki sam sposób.

## 5. Wnioski

Pomiary parametrów cieplnych kompozytu z aktywowanego alka-  
liami żuźla i kruszywa z elektrotechnicznej porcelany w zakresie temperaturowym do 1200°C przedstawione w tym artykule potwierdziły, że tworzywo to ma dobre właściwości pozwalające przewidywać jego przyszłe zastosowania w wysokich temperaturach, w przemyśle budowlanym. Przewodnictwo cieplne materiału maleje z rosnącą temperaturą, w temperaturach wyższych od 400°C. Jest to bardzo korzystna cecha materiału w aspekcie jego wykorzystania do wykonywania warstw zabezpieczających konstrukcje budowlane ponieważ może to opóźnić przejście ciepła przez tę warstwę. Prawie ciągły wzrost ciepła właściwego z temperaturą w całym badanym zakresie jest inną korzystną cechą ponieważ podgrzanie tej warstwy będzie wymagało dłuższego czasu.

aggregates in the temperature range up to 1200°C in this paper confirmed that the material has a good potential for its future high-temperature applications in building industry. The thermal diffusivity of the material decreased with increasing temperature for temperatures higher than 400°C. This is a very positive feature for a material potentially applicable as fire protecting layer in building structures because it can slow down the heat transfer through the layer. The almost continuous increase of specific heat capacity with temperature in the whole temperature range is another positive feature because heating up of the layer takes a longer time.

## Acknowledgements

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

## Literatura / References

1. L. Zuda, P. Rovnaník, P. Bayer, R. Černý, Thermal Properties of Alkali Activated Slag Subjected to High Temperatures. *Journal of Building Physics*, vol. 30, 2007, pp. 337-350.
2. J. Davidovits, R. Davidovits, and C. James, (eds.): *Gčopolymčre*. Saint-Quentin, 1999.
3. M. M. Shoaib, S. A. Ahmed, M. M. Balaha, Effect of Fire and Cooling Mode on the Properties of Slag Mortars. *Cement and Concrete Research*, vol. 31, 2001, pp. 1533-1538.
4. L. Zuda, Z. Pavlík, P. Rovnaníková, P. Bayer, R. Černý, Properties of Alkali Activated Aluminosilicate Material after Thermal Load. *International Journal of Thermophysics*, vol. 27, 2006, pp. 1250-1263.
5. J. Toman, R. Černý, High-Temperature Measurement of the Specific Heat of Building Materials. *High Temp.- High. Press.*, vol. 25, 1993, pp. 643-647.
6. J. Drchalová, R. Černý, Non-Steady-State Methods for Determining the Moisture Diffusivity of Porous Materials. *Int. Comm. Heat and Mass Transfer*, vol. 25, 1998, pp. 109-116.
7. S. Roels, J. Carmeliet, H. Hens, O. Adan, H. Brocken, R. Černý, Z. Pavlík, C. Hall, K. Kumaran, L. Pel, R. Plagge, Interlaboratory Comparison of Hygric Properties of Porous Building Materials. *Journal of Thermal Envelope and Building Science*, vol. 27, 2004, pp. 307-325.
8. R. Černý, J. Toman, J. Šesták, Measuring the Effective Specific Heat of Building Materials. *Thermochimica Acta*, vol. 282/283, 1996, pp. 239-250.
9. M. Merlini, M. Gemmi, G. Artioli, Thermal Expansion and Phase Transitions in Akermanite and Gehlenite. *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 32, 2005, pp. 189-196.