

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

JURICA ALEŠKOVIĆ

D I P L O M S K I R A D

Zagreb, listopad 2007.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU

**FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE**

JURICA ALEŠKOVIĆ

DINAMIČKO MJERENJE TOPLINSKE VODLJIVOSTI METODOM VRUĆE ŽICE

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: dr.sc. Juraj Šipušić, doc.

Suvoditelj: dipl. kem. ing. Neven Ukrainczyk

Članovi ispitnog povjerenstva: dr.sc. Juraj Šipušić, docent FKIT

dr. sc. Stanislav Kurajica, red. prof. FKIT

dr. sc. Vanja Kosar, docent FKIT

Zagreb, listopad 2007.

Zahvaljujem se svima koji su pomogli u izradi diplomskog rada, posebno svom mentoru dr. sc. Juraju Šipušiću koji je uvelike pripomagao svojim znanjem, iskustvom, trdom i strpljenjem pri izradi ovog rada.

Također se zahvaljujem vrsnom inženjeru Nevenu Ukrainczyk-u koji je bio od velike pomoći i bitno olakšao izradu diplomskog rada.

SAŽETAK

U radu je dan kratki pregled metoda mjerenja toplinskih svojstava materijala. Za mjerenje toplinskih svojstava materijala odabrana je metoda vruće žice u kojoj je grijana otpornička žica istodobno i osjetilo temperature. Uređaj za mjerenje toplinskih svojstava materijala metodom vruće žice baždaren je mjerenjem toplinskih svojstava glicerola.

Budući da je cementni materijal izuzetno kompleksan, a tijekom hidratacije mijenja se poroznost materijala, količina pojedinih komponenata, količina slobodne vode, te posebice mikrostruktura materijala, za određivanje toplinskih svojstava cementnog materijala prednost se daje eksperimentalnim metodama mjerenja u odnosu na teoretske modele procjene toplinskih svojstava.

Izrađen je uređaj za dinamičko mjerenje toplinske difuzivnosti i toplinske vodljivosti materijala metodom vruće žice (engl. Hot-wire method) uz malu perturbaciju uzorka. Prema našim spoznajama primjena novodizajniranog uređaja dati će nedostajuće podatke o svojstvima i razvoju toplinskih svojstava materijala kao posljedica kompleksne promjene sastava i mikrostrukture tijekom hidratacije.

Metoda vruće žice za dinamička određivanja toplinskih svojstava materijala umjerena i vrednovana je primjenom referentnih materijala.

Ključne riječi: toplinska vodljivost, metoda vruće žice, aluminatni cement, hidratacija

ABSTRACT

In this work short overview of the thermophysical properties measurement methods is given. Hot-wire apparatus using single wire as a constant power heater and temperature sensor is constructed, and further calibrated with glycerol as a standard material. Great complexity of cement material makes hard to calculate thermophysical properties of cement material in situ, and thus for accurate temperature fields modeling reliable experimental data are needed.

Keywords: hot-wire method, thermal conductivity, calcium aluminate cement, hydration

Sažetak

Abstract

1.0. Uvod	6
2.0. Opći dio	7
2.1. Aluminatni cement	7
2.2. Hidratacija aluminatnog cementa	7
2.3. Gustoća cementnog materijala.....	10
2.4. Procesi prijenosa topline.....	10
2.4.1. Nestacionarni prijenos topline u krutom cilindru bez generacije topline.....	11
2.5. Toplinska svojstva materijala	13
2.5.1. Toplinski kapacitet	14
2.5.2. Toplinska vodljivost	15
2.5.3. Koeficijent toplinskog širenja.....	17
2.6. Metode određivanja toplinske vodljivosti	17
2.6.1 Metode u ustaljenom stanju.....	17
2.6.2. Metode s radijalnim tokom topline.....	18
2.6.2.1. Dinamičke metode.....	18
3.0. Eksperimentalni dio.....	26
3.1. Teorijska osnova rada uređaja	26
3.2. Opis elektroničkog dijela uređaja	29
3.3. Opis programskog dijela uređaja.....	31
3.4. Odabir materijala i dimenzija vruće žice	33
3.4.1. Kompozitna grafitna žica	34
3.4.2. Materijal grafitnih olovaka	36
3.4.3. Čelična žica	39
3.5. Baždarenje uređaja	41
4.0. Rezultati.....	43
5.0. Rasprava	51
6.0. Zaključak	53
7.0. Literatura	54

Životopis

1.0. Uvod

Toplinska svojstva materijala prirodno se pojavljuju pri opisu fenomena prijenosa topline, posebice pri proučavanju nestacionarnih procesa i raspodjele temperature u čvrstom materijalu. Jednadžba očuvanja (toplinske) energije u kontrolnom volumenu (II. Fourierov zakon vođenja topline, jednadžba (1)) podrazumijeva da je poznata toplinska vodljivost materijala, $\lambda / \text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$, i toplinska difuzivnost materijala, $\alpha / \text{m}^2\text{s}^{-1}$.

$$\nabla^2 T + \frac{q}{\lambda} = \frac{1}{a} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$

Općeniti slučaj prijenosa topline uključuje i promjenu svojstava materijala tijekom mjerenja, primjerice toplinske vodljivosti i difuzivnosti. Određivanje toplinskih svojstava materijala od presudne je važnosti za njihovu tehničku primjenu. Toplinska svojstva cementnog materijala moguće je procijeniti prema nekom od brojnih publiciranih modela ili odrediti eksperimentalno. Problem kod modeliranja toplinskih svojstava cementnog materijala je vrlo složen sustav značajnog broja varijabli. Kako se u laboratorijskim uvjetima lako mogu kontrolirati mnogi parametri, mogu se relativno lako razviti i matematički modeli ponašanja materijala tijekom hidratacije. Složenost ovog sustava je rezultirala s velikim brojem publiciranih modela no teško je čak i odabrati model prikladan za opis svojstava materijala u tehničkoj primjeni gdje dolazi do slučajnog mijenjanja inače laboratorijski vođenih veličina. Zbog svega toga, prednosti se daju eksperimentalnim metodama koje se često puta mogu primijeniti izvan laboratorijskih uvjeta, budući da daju bitno pouzdanije vrijednosti. Razvijeno je više eksperimentalnih metoda koje prema principu mjerenja možemo podijeliti na statičke i dinamičke. Dok statičke metode zahtijevaju laboratorijske uvjete (npr. izvrsnu toplinsku izolaciju, toplinski ponor i sl.), dinamičke se najčešće lako mogu izvesti i u realnim uvjetima. Jedna od dinamičkih metoda mjerenja toplinskih svojstava je i metoda vruće žice.

Metoda „vruće žice“ (*engl. Hot-wire*) temelji se na zagrijavanju pogodne žice poznatom konstantnom snagom, te na mjerenju porasta temperature okolnog materijala. Na osnovi izmjerenih podataka, parova točaka: vrijeme; temperatura, prema poznatom modelu, određuje se toplinska vodljivost i toplinska difuzivnost materijala, te se uz poznatu gustoću može izračunati i njegov toplinski kapacitet. Metoda je dinamička, pa je mjerenje moguće

ponavljati u kratkim vremenskim intervalima i dobiti vremensku ovisnost toplinskih svojstava istraživanih materijala.

2.0. Opći dio

2.1. Aluminatni cement

Aluminatni cement naziva se još boksitni, taljeni, elektro cement ili La-Farge cement. Aluminatni cement predstavlja hidratno vezivo koje se dobiva mljevenjem aluminatnog cementnog klinkera bez drugih dodataka, osim vode. Aluminatni cementni klinker dobiva se taljenjem smjese vapnenca (cca 40 %) i boksita (cca 60 %).

Povećanjem udjela aluminijske u cementima Vicat je 1846. g. dobio cement otporan na agresivno djelovanje sulfatnih voda. Kasnije, 1908.g., Bied je patentirao proizvodni proces u kojem se boksit ili koji drugi materijal bogat aluminijem i željezom sinterira s vapnencom. Time započinje industrijska proizvodnja aluminatnog cementa.

Uz osnovne okside (CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3), koji su potrebni za dobivanje željenih minerala klinkera, u sirovinama (boksitu i vapnencu) sadržani su i prateći oksidi (SiO_2 , TiO_2 , MgO , alkalije). Reakcijama na 1500-1600 °C nastaju minerali klinkera.

Glavni konstituenti klinkera su:

CA – monokalcij-aluminat, C_{12}A_7 – dodekakalcij-aluminat, CA_2 – kalcij-dialuminat, C_2S – dikalcij-silikat, C_2AS – dikalcij-aluminat-silikat. Željezo kristalizira kao serija čvrstih otopina od $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ do C_6AF_2 .

Materijali na osnovi aluminatnog cementa nakon 24 h postižu 80% svoje konačne čvrstoće. Čvrstoća materijala ovisi o temperaturi i vodocementnom faktoru. U usporedbi s portland cementom, vrijeme početka vezanja AC je dulje, no brzina hidratacije i razvoja čvrstoće je znatno veća što može biti prednost pri radu na niskim temperaturama, ali i nedostatak kod velikih volumena betona budući da snaga koja se razvija pri najvećoj brzini hidratacije doseže 40 kWm^{-3} .

2.2. Hidratacija aluminatnog cementa

Mehanizam hidratacije se osniva na otapanju anhidritnih faza nakon čega dolazi do precipitacije hidrata iz otopine. Hidratacija je egzotermna reakcija i praćena je oslobađanjem topline, a količina topline ovisi o sastavu cementa.

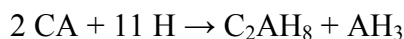
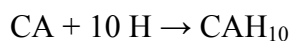
Aluminatni cement je brzootvrdnjavajući, tj. razvija vrlo visoke čvrstoće unutar 24 h. Djelovanjem vode na aluminatni cement pri sobnoj temperaturi vrlo brzo nastupa hidratacija monokalcij-aluminata, CA, glavnog sastojka klinkera što je i razlog brzog očvršćavanja cementne mase. U prvim satima najveća je brzina hidratacije što je praćeno i brzim oslobađanjem velike količine topline te je moguć rad pri niskim temperaturama.

Hidratacija AC se odvija kroz tri stupnja:

- otapanje glavnih komponenti,
- taloženje kristala iz prezasićene otopine,
- transformacija kristala.

Hidratacija AC odvija se kroz početno otapanje CA i taloženje CAH_{10} i C_2AH_8 iz prezasićene otopine, a dolazi i do stvaranja aluminatnog gela. Nastali aluminatni gel doprinosi stvaranju mikrostrukture, jer starenjem u pastu prelazi u kristaliničnu formu AH_3 , gipsit. Primarno nastali heksagonski hidrati CAH_{10} i C_2AH_8 transformiraju se u kubične kristale C_3AH_6 i AH_3 uz oslobađanje vode. Navedeno prikazuju sljedeće jednačbe:

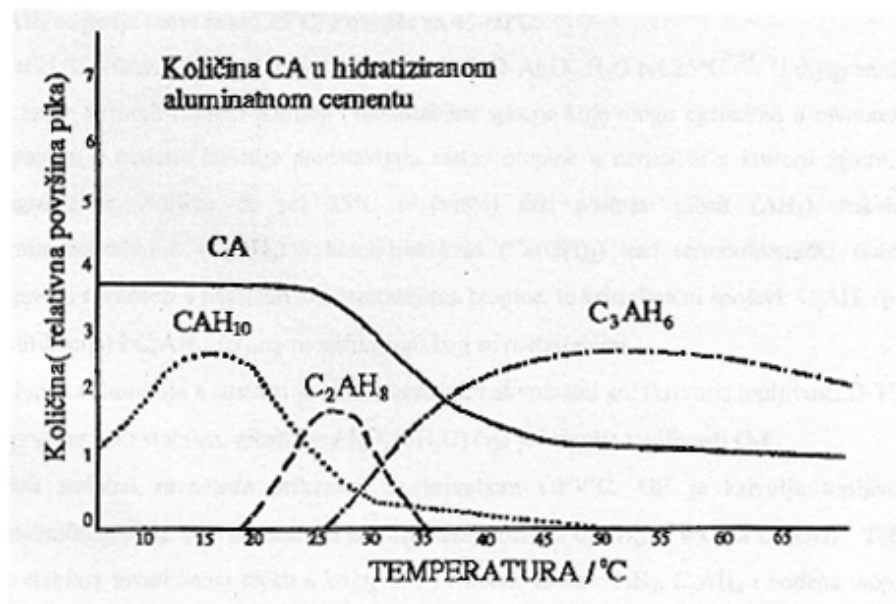
Hidratacija:



Transformacija:



Ove reakcije odvijaju se istodobno, a količina nastalih produkata bitno ovisi o temperaturi i bazičnosti okoline. CAH_{10} nastaje u intervalu temperatura od 0-50 °C, a najveća količina pri 15-20 °C. Nastajanju C_2AH_8 pogoduje temperatura od 20-35 °C, a najviše ga je pri 25-30 °C. C_3AH_6 se javlja samo iznad 25 °C, a najviše pri 45-60 °C, slika 1.



Slika 1. Produkti hidratacije aluminatnog cementa.

CA, monokalcij-aluminat, je najzastupljeniji mineral u AC. Proces njegove hidratacije je vrlo brz, što AC daje jaku hidratnu aktivnost i brzo očvršćavanje betona. Polagano hlađenje taline omogućuje brzi rast kristala CA i njegovu maksimalnu separaciju iz taline. Hidratacijom CA nastaje CAH_{10} te mala količina C_2AH_8 i aluminatnog gela.

CAH_{10} je nestabilan kako pri običnim tako i povišenim temperaturama i transformira se u kubične kristale C_3AH_6 i aluminatni gel, što se ubrzava višom temperaturom i porastom alkaličnosti.

2.3. Gustoća cementnog materijala

Gustoću cementnog materijala moguće je izračunati sljedećom aproksimacijom:

$$\rho = \frac{m_{uk}}{V_{uk}} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n V_i} = \frac{\sum_{i=1}^n m_i}{\sum_{i=1}^n \frac{m_i}{\rho_i}} \quad (2)$$

Potrebno je poznavati sastav materijala i gustoću (tablica 1.).

Tablica 1. Gustoća materijala

komponeta	gustoća / kgm^{-3}
voda (<i>l</i>)	1000
CA	2980
ISTRA 40	3200
PC	3000
kvarcni pijesak	2680

2.4. Procesi prijenosa topline

Kondukcija

Prijenos topline kondukcijom odigrava se uslijed postojanja temperaturnih gradijenata unutar čvrstog tijela ili između čvrstog tijela i okoline (fluida). S obzirom da se prijenos odvija isključivo prijenosom kinetičke energije s molekula na molekulu, nema promjene strukture

materijala tijekom prijenosa topline. Toplina se prenosi s područja više na područje niže temperature.

Konvekcija

Prijenos topline konvekcijom uzrokovan je gibanjem fluida. Razmatraju se dva granična slučaja gibanja fluida:

- a) Prirodna konvekcija - gibanje fluida uzrokovano je razlikama u gustoći fluida. Uslijed gravitacije i temperaturnog gradijenta unutar procesnog prostora javlja se pokretačka sila za gibanje fluida. Zavisno o uvjetima ono može biti laminarno ili turbulentno.
- b) Prisilna konvekcija - gibanje fluida uzrokovano je vanjskom silom, najčešće miješanjem, ili strujanjem uslijed pada tlaka.

Radijacija

Prijenos topline radijacijom, za razliku od konvekcije i kondukcije, najčešće nije značajan za prijenos topline unutar materijala već samo za prijenos između granične površine i okoline. Bitna razlika je u tome što se odvija emisijom i apsorpcijom toplinskih (infracrvenih) fotona tako da ne zahtijeva medij za širenje.

2.4.1. Nestacionarni prijenos topline u krutom cilindru bez generacije topline

Kako je za potrebe predviđanja oblika krivulja dobivenih metodom vruće žice, kao i određivanja vremena koje je potrebno da vruća žica "osjeti" učinak granica materijala korišten numerički model prijenosa topline (metodom konačnih razlika napisan u MATLAB-u) na cilindru (geometrija upotrebljenog HotWire sustava je cilindrična), bitno je razmotriti model nestacionarnog radijalnog prijenosa topline.

Nestacionarni prijenos topline u krutom cilindru bez generacije topline (slika 2 i 3) opisan je jednadžbom

$$\frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial r} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{\partial \Theta}{\partial t} \quad (3)$$

koja uz početni uvjet

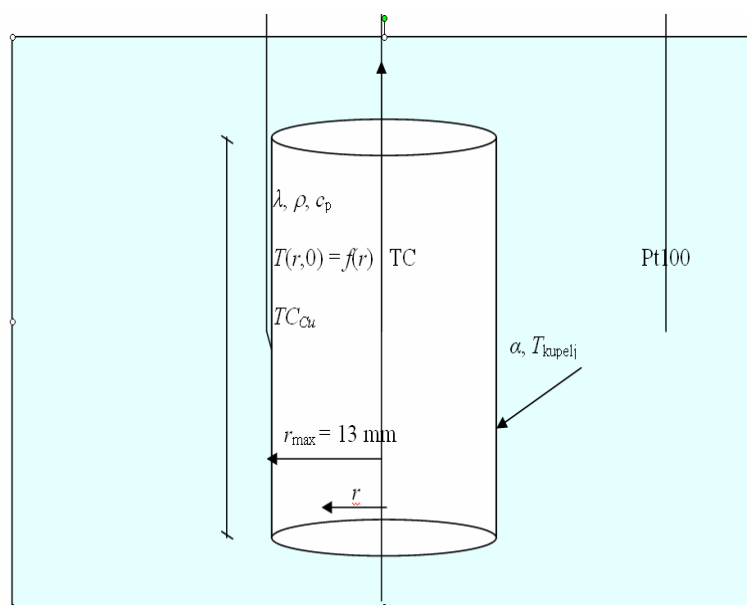
$$\Theta(r, 0) = f(r) - T_{kuplj} \equiv F(r) \quad (4a)$$

i rubni uvjet

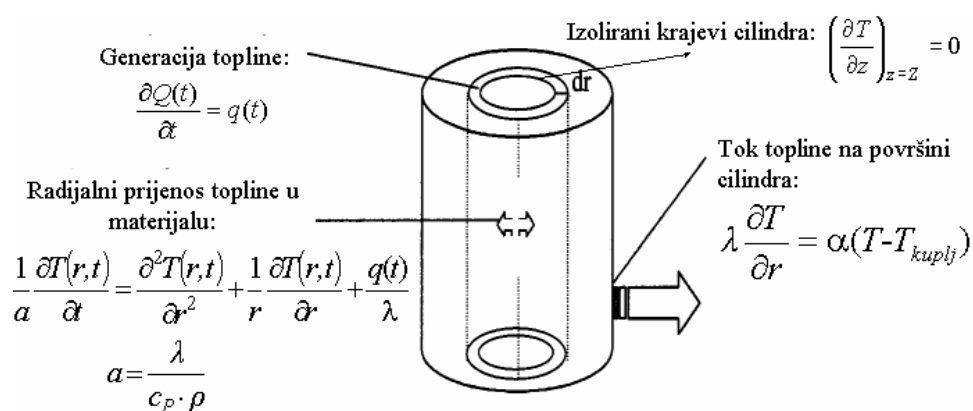
$$\Theta(0,t) \neq \infty ; \quad k \cdot \frac{\partial \Theta(r_0,t)}{\partial r} + h \Theta(r_0,t) = 0 \quad (4bc)$$

ima sljedeće analitičko rješenje (ovisnost bezdimenzijske temperature o vremenu):

$$\Theta(r,t) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \cdot e^{-\lambda_n^2 \cdot \alpha \cdot t} \cdot J_0(\lambda_n \cdot r) \quad (5)$$



Slika 2. Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom krutom cilindru, eksperimentalni postav.



Slika 3. Nestacionarni prijenos topline u beskonačnom krutom cilindru, eksperimentalni postav.

2.5. Toplinska svojstva materijala

Definicije

- Specifični toplinski kapacitet (c_p , $\text{kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$): količina topline potrebna da se temperatura 1 kg materijala podigne za 1 K.
- Toplinska vodljivost (λ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$): fizikalno svojstvo materijala, te predstavlja količinu topline u jedinici vremena (W) koja prođe kroz presjek materijala debljine 1 m i površine 1 m^2 pri temperaturnoj razlici između obje plohe 1 K.
- Toplinska difuzivnost ($a = \frac{\lambda}{\rho c_p}$, m^2/s): povezuje specifični toplinski kapacitet, toplinsku vodljivost i gustoću materijala.
- Koeficijent toplinskog (linearnog) širenja (K^{-1}): relativna promjena duljine materijala uzrokovana porastom temperature za 1 K.

Za rješavanje postavljenog modela proučavanog procesa vođenja topline tijekom hidratacije, potrebno je poznavati i toplinska svojstva cementnog materijala (toplinsku vodljivost, $\lambda/\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ i toplinsku difuzivnost, $a/\text{m}^2\text{s}^{-1}$).

Specifična toplina, toplinska vodljivost i koeficijent toplinskog širenja opisuju svojstva konstituenta cementnog materijala (cementna pasta, pijesak, voda/zrak). Toplinska svojstva se uglavnom odnose na čistu cementnu pastu, a odnosi se na vremenski period (stupanj hidratacije) i sadržaj vode, omjeru miješanja i vrsti pijeska. Najčešće se promatraju na tri načina: ponašanje očvršćavanja cementne paste, ponašanje pijeska i ponašanje čvrstog cementnog materijala. Čimbenici koji utječu na toplinska svojstva su vrijeme, što podrazumijeva stupanj hidratacije, količina i vrsta pijeska, temperatura i količina vode.

Tijekom vremena, uslijed hidratacije cementa, dolazi do promjene faznog sastava materijala (sastav i udio komponenti). U početnom trenutku, u sustavu se nalaze cement i voda, a kasnije, smanjuje se udio vode i cementa, a raste udio produkata hidratacije. U dostupnoj literaturi, vrlo je malo podataka o toplinskoj vodljivosti cementnog materijala, čemu je dijelom uzrok i velika različitost cementnih materijala (različiti udjeli i vrste agregata, vodocementni omjer, starost i vlažnost materijala). Stoga se najčešće u tablicama toplinskih svojstava materijala navode granice u kojima se nalazi vrijednost određenog svojstva materijala. U dostupnoj literaturi postoje oskudni podaci o promjeni toplinskih svojstava materijala tijekom hidratacije cementnog materijala.

U tablici 2. nalaze se vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoća i toplinske difuzivnosti ($\alpha/\text{m}^2\text{s}^{-1}$).

Tablica 2. Vrijednosti toplinske vodljivosti, toplinskog kapaciteta, gustoća i toplinske difuzivnosti različitih materijala.

T=20°C	Toplinska vodljivost	Gustoća	Volumetrijski toplinski kapacitet	Toplinska difuzivnost
	W/mK	kg/m ³	10 ⁶ J/m ³ K	10 ⁻⁸ m ² /s
Zrak	0.025	1.29	0.001	1938
Voda	0.29	1260	3.073	9
Bakar	390	8960	3.494	11161
Beton	1.28	2200	1.940	66
Pijesak (suhi)	0.35	1600	1.270	28
Pijesak (zasićeni)	2.7	2100	2.640	102
Kvarc	3	2600	2.130	141

2.5.1. Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet cementnog materijala ovisi o toplinskim kapacitetima njegovih konstituenata, iz čega slijedi da je on funkcija sastava cementnog materijala i vrste pijeska. U tablici 3 se nalaze literaturni podaci o toplinskom kapacitetu komponenata koje se javljaju pri hidrataciji aluminatnog cementa.

Tablica 3. Toplinski kapacitet tvari, prema Mchedlovu i Petrosjanu opisan je funkcijom oblika: $c_p / \text{cal mol}^{-1}\text{K}^{-1} = a + bT + c/T^2$ (T/K).

komponenta	<i>a</i>	<i>b</i> *10 ³	<i>c</i> *10 ⁻⁵	interval temperatura / K
H ₂ O (<i>l</i>)	7,93	16,95	2,67	273-373
CA	36,01	9,98	-7,96	-
CAH ₁₀	34,41	-	-	-
C ₂ AH ₈	135,1		-	-
C ₃ AH ₆	61,68	139,9	-	-
AH ₃	14,63	100,2	-	-

Nehidratizirani cement i neke vrste pijeska imaju toplinski kapacitet $0,8 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$, dok je toplinski kapacitet vode 5 puta viši i iznosi $4,2 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$.

Toplinski kapacitet cementnog materijala koji sadrži određenu vrstu pijeska se povećava dodatkom vode. Također, toplinski kapacitet se smanjuje s vremenom sušenja.

Brown i Javaid (1970) daju podatke o toplinskim kapacitetima betona starosti od 6 sati do 7 dana. Toplinski kapacitet je izračunat mjerenjem toplinske difuzivnosti dinamičkom metodom, praćenjem prijelazne pojave. Uzorci su bili uobičajeni beton s udjelom cementa 300 kg/m^3 i vodocementnog omjera $v/c=0.65$, i beton s agregatom bez fine granulacije jednake gustoće i $w/c=0.5$. Odredili su da se toplinski kapacitet smanjuje gotovo linearno s vremenom, od 1.15 do $0,89 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (oko 23 %) za konvencionalni beton i od $1,08$ do $0,87 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$ (oko 20 %) za "grubi" beton. Iako se pazilo na smanjenje sadržaje vlage, koji može reducirati toplinski kapacitet, istraživanje je pokazalo da se toplinski kapacitet betona postupno smanjuje tijekom prvog razdoblja hidratacije.

Löfqvist (1946) je mjerio toplinski kapacitet cementne žbuke u ovisnosti o temperaturi u razdoblju od 3 do 30 dana. Radio je na betonu pripravljenom od portland cementa i cementa niske topline s udjelom 500 kg/m^3 i $w/c=0.55$. Toplinski kapacitet se povećava u svim razdobljima i to 3 % na 10°C u temperaturnom području od 25°C do 55°C . Pri 25°C toplinski kapacitet žbuke od standardnog cementa je iznosila 1.18 nakon 3 dana, a nakon 10 dana $1,16 \text{ kJ kg}^{-1}\text{K}^{-1}$. Ti podaci pokazuju vrlo malo smanjenje toplinski kapacitet s vremenom u usporedbi sa rezultatima Browna i Javaida (1970).

Gotovo svi istraživači u literaturi koji su proučavali promjenu toplinskog kapaciteta tijekom očvršćavanja ustanovili su smanjenje s vremenom očvršćavanja. Međutim ne dolazi do podudaranja podataka što se tiče veličine smanjenja toplinskih kapaciteta. Različiti istraživači su dobili različito smanjenje toplinskog kapaciteta.

2.5.2. Toplinska vodljivost

Rad Browna i Javaida (1970) temeljio se na mjerenju toplinske vodljivosti. Vodljivost njihovog uobičajenog betona je padala u vremenu od 6 sati do 7 dana sa $2,25 \text{ W/m K}$ na $1,61 \text{ W/m K}$ (oko 28 %), dok je za grubi beton vodljivost pala sa $1,47 \text{ W/m K}$ na $1,25 \text{ W/m K}$ (oko 15 %). Međutim ti rezultati su vjerojatno uzrokovani postupnim, istodobnim sušenjem.

Löfqvist (1946) je mjerio toplinsku vodljivost betona različitih sastava, ali na žalost nije mjerio toplinski kapacitet i gustoću pomoću kojih se može izračunati toplinska vodljivost. Dobio je za beton s količinom cementa oko 350 kg/m^3 i $v/c=0.50$ konstantnu vrijednost toplinske difuzivnosti i to $1,03 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ u vremenu od 1 do 7 dana nakon priprave. Ti rezultati se ne slažu s rezultatima Browna i Javaida, koji su dobili da se toplinska vodljivost smanjuje tijekom istog razdoblja od $9,44 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ do $8,06 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

The Boulder Canyon Report (Bureau of Reclamation (1940)) je zaključio da je tip krupnog agregata čimbenik koji najviše utječe na toplinsku vodljivost. Povećanje vodocementnog omjera (povećava se poroznost) uzrokuje smanjenje toplinske vodljivosti kao što to čini i niži sadržaj vode (sušenje). Dobro toplinski vodljive tvari pokazuju smanjenje vodljivosti povećanjem temperature, srednje toplinski vodljive tvari malo mijenjaju vodljivost s promjenom temperature, a slabo toplinski vodljive tvari povećavaju vodljivost povišenjem temperature, što je prikazano u tablici 4.

Tablica 4. Relativni utjecaji primarnih varijabli na toplinska svojstva cementnog materijala
[Bureau of Reclamation (1940)]

Uvjeti	Toplinska svojstva		
	Vodljivost, λ	Toplinski kapacitet, c_p	Difuzivnost, a
Mijenjan tip krupnog agregata	Promjena do 42 %	Promjena do 8 %	Promjena do 47 %
Mijenjan udio vode 4 – 8 % na masu betona	Smanjenje do 10 %	Povećanje do 12 %	Smanjenje do 16 %
Povećanje srednje temperatura 10 – 65 °C	Povećanje do 12 % i smanjenje do 6 %	Povećanje do 24 %	Smanjenje do 21 %

Iz istraživanja je vidljivo da se toplinska vodljivost tijekom procesa očvršćivanja više smanjuje nego specifična toplota, dok je smanjenje difuzivnosti očekivano. Tablica 4 pokazuje promjenu toplinske difuzivnosti tijekom očvršćivanja.

2.5.3. Koeficijent toplinskog širenja

Weigler i Karl (1974) su mjerili koeficijent toplinskog širenja cementnog materijala s količinom cementa 350 kg/m^3 i $w/c=0.55$ kroz period od 8 do 24 sata nakon priprave. Izračunata vrijednost pripremljenog morta, na temelju vrijednosti koeficijenta toplinskog širenja konstituenata cementnog materijala i sastava, iznosi približno $2 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Nakon 8 - 24 h od priprave izmjereni koeficijent toplinskog širenja iznosi $1.5 \cdot 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Pokazalo se da se koeficijent toplinskog širenja smanjuje s vremenom očvršćavanja (Weigler i Karl (1974)). Prema istraživanju Emanuel Halsey (1977), koeficijent toplinskog širenja za gotovi beton ovisi o volumnom udjelu njegovih sastojaka. Najmanji je za mokri beton, malo veći za djelomično suhi, a najveći za suhi beton. Kako je koeficijent toplinskog širenja pijeska manji od onog za cementnu pastu, koeficijent toplinskog širenja betona raste s povećanjem udjela cementa.

2.6. Metode određivanja toplinske vodljivosti

2.6.1 Metode u ustaljenom stanju

Metode za određivanje toplinske vodljivosti u ustaljenom stanju temelje se na primjeni Fourier-ovog zakona prijenosa topline:

$$Q = \lambda A \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot t \quad (6)$$

gdje je:

- Q = količina topline, J
- λ = toplinska vodljivost, W/m K
- A = poprečni presjek, m^2
- ΔT = temperaturna razlika, K
- Δx = debljina, m
- t = vrijeme, s

Metoda "zaštićene vruće ploče"

Metoda "zaštićene vruće ploče" (eng. *guarded hot plate*) najreprezentativnija je i najčešće rabljena metoda za mjerenje koeficijenta toplinske vodljivosti slabo vodljivih materijala, $\lambda < 1 \text{ W/m K}$ (Mohsenin, 1980). Koristi se za suhe homogene uzorke koji su smješteni između izvora topline i ponora topline. Vruća ploča okružena je toplinskim štitom od koje je u potpunosti ili djelomično odvojena. Ovo je nužno zbog održavanja jednodimenzionalnosti toka topline, štitom se smanjuju gubici topline s grijala i uzorka u radijalnom smjeru. Uspostavljanjem stabilnih temperatura ploča izvora topline i ponora topline postignuto je ustaljeno stanje. Toplinska vodljivost se računa na temelju poznatog izvora topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema (6). Zbog dugotrajnog postizanja ustaljenog stanja metoda nije prikladna za materijale koji sadrže vlagu.

2.6.2. Metode s radijalnim tokom topline

Metode s radijalnim tokom topline pokazale su se vrlo uspješnim u određivanju koeficijenta toplinske vodljivosti čvrstih praškastih i zrnatih materijala. Uzorak je u obliku valjka s rupom u kojoj je smješteno središnje grijalo pri čemu je tok topline usmjeren prema središtu uzorka. Nakon postizanja ustaljenog stanja toplinska vodljivost se računa na temelju poznatog izvora topline Q , temperaturne razlike kroz uzorak ΔT , i dimenzija uzorka prema (6).

2.6.2.1. Dinamičke metode

Dinamičke metode temelje se na analizi odziva prijelaznih pojava prijenosa topline. Prednosti dinamičke metode u odnosu na metode u ustaljenom stanju su kraće vrijeme mjerenja, i mogućnost određivanja toplinske vodljivosti materijala koji sadrže vlagu. Osim određivanja toplinske vodljivosti, dinamičkim metodama određuje se i toplinska difuzivnost, ali sa smanjenom točnošću od metoda u ustaljenom stanju sa suhim materijalima (Mohsenin, 1980).

Fitch-ova Metoda

Fitch-ova metoda se primjenjuje za uzorke malih dimenzija i nije primjenjiva za određivanje toplinske vodljivosti na visokim temperaturama. Kao izvor topline koristi se termički izolirana posuda konstantne temperature. Dobro vodljivo dno posude prisloni se na uzorak i služi kao plošni izvor topline. Početna temperatura uzorka jednaka je temperaturi ponora topline. Ponor topline je bakreni blok izoliran sa svih strana osim one okrenute prema posudi. Posuda čija je temperatura oko 20 °C viša od uzorka dovede se u doticaj s uzorkom. Temperatura bakrenog bloka i posude mjeri se pomoću termoparova. Model pretpostavlja linearni temperaturni profil, zanemaruje akumulaciju topline u uzorku i zanemaruje kontaktni otpor između bloka i posude:

$$\ln\left(\frac{T_0 - T_\infty}{T - T_\infty}\right) = \frac{\lambda A}{l m_{Cu} c_{Cu}} t \quad (7)$$

gdje je: A = površina prijenosa topline, m²

λ = toplinska vodljivost uzorka, W/m K

l = debljina uzorka, m

m_{Cu} = masa bakrenog bloka, kg

c_{Cu} = toplinski kapacitet bakra, J/kg K

t = vrijeme, s

T = temperatura bakrenog bloka, °C

T_0 = početna temperatura, °C

T_∞ = temperatura dna posude, °C

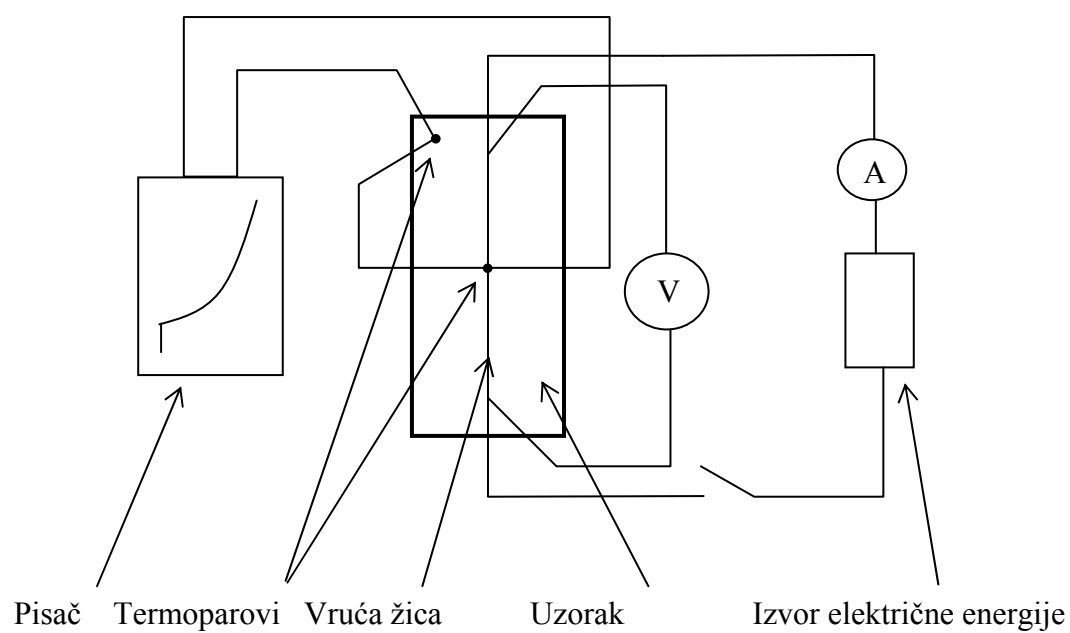
Toplinska vodljivost izračuna se iz nagiba linearnog dijela grafa logaritma bezdimenzijske temperature u ovisnosti o vremenu.

Metoda vruće žice

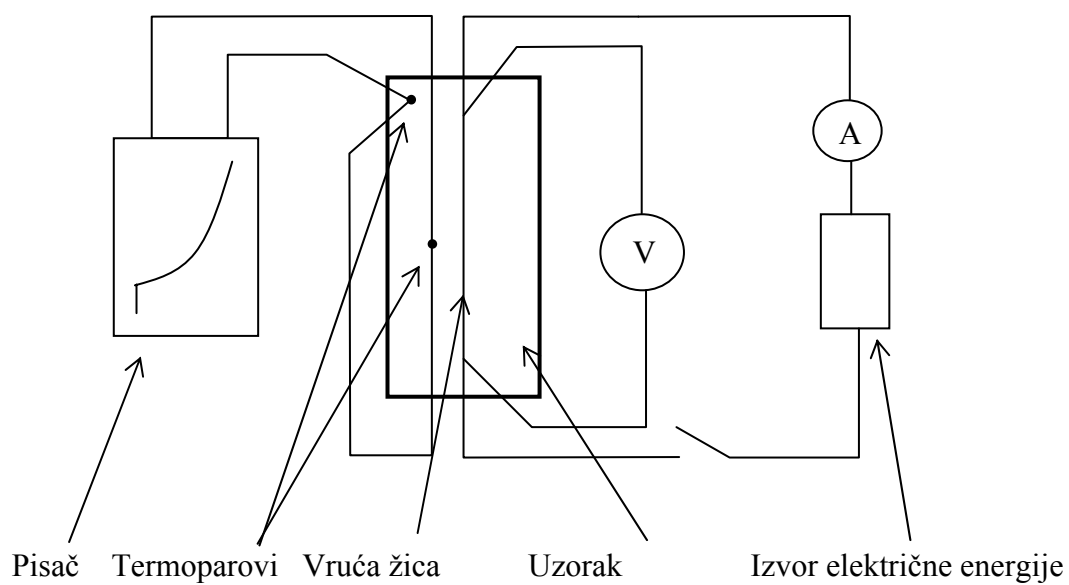
Metoda pokriva određivanje toplinskih svojstava krutina, prašaka i fluida u temperaturnom području od kriogenih temperatura do oko 1800 K. Specifični toplinski

kapacitet i toplinska difuzivnost se mogu također mjeriti, ali sa manjom preciznošću. Moguće su tri osnovne izvedbe: poprečne žice (engl. *cross wire*), otpornička žica (engl. *resistive wire*) i paralelne žice (engl. *parallel wire*), slike 4 i 5.

Metoda je primjenjiva za izotropne i anizotropne materijale.



Slika 4. Standardna metoda vruće žice sa poprečnim žicama.



Slika 5. Metoda vruće žice sa paralelnim žicama. Izvedba s otporničkom žicom koristi samo vruću žicu smještenu kroz središte uzorka.

Sažetak metode

Princip rada metode je prikazan na slici 4. za izvedbu sa poprečnim žicama i slici 5. izvedbu sa paralelnim žicama.

Toplinski tok se stvara u određenom vremenskom intervalu kroz dugu tanku uniformnu žicu (jednakih svojstava) smještenu u mali kalup ili između dva uzorka čvrsto stisnuta. Temperaturni odziv se određuje mjerenjem promjene otpora žice ili temperaturnim osjetilom. Postoji nekoliko izvedbi temperaturnog osjetila. To mogu biti poprečne žice, a moguća je i izvedba sa osjetilom od tankog metalnog listića koje se ponaša kao grijač i nalazi se u uzorku na udaljenosti “ h ” od izvora topline. Odziv se analizira u podudarnosti sa modelom koji odgovara određenoj jednačbi dobivenoj rješenjem parcijalnih diferencijalnih jednačbi uzimajući u obzir granične i početne uvjete koji se odnose na eksperimentalno određivanje.

Važnost i primjena

Metoda je primjenjiva za različite homogene i nehomogene materijale i može se koristiti za određivanje anizotropije materijala.

Budući da uzorak treba biti prikazan kao beskonačno dugačko tijelo, potrebne dimenzije uzoraka za mjerenja korištenih ovom metodom su često znatno veće od dimenzija uzoraka gdje se koriste neke druge prijelazne kontaktne tehnike.

Materijali se mogu proučavati pod radnim uvjetima atmosferske okoline i temperature.

Čimbenici koji utječu na rezultate mjerenja metodom vruće žice

Metoda vruće žice se temelji na analitičkom rješavanju izraza koji opisuje vođenje topline u cilindričnim koordinatama. Model predstavlja žica neznatne toplinske mase kao izvor topline vrlo malog radijusa $r \rightarrow 0$ i velike duljine $l \rightarrow \infty$ koja je u potpunosti umetnuta u neograničeni toplinski kanal bez toplinskog kontaktnog otpora, početne uniformne temperature T_0 . Kanal je napravljen od homogenog i izotropnog materijala sa konstantnim toplinskim svojstvima α i λ .

Kod konstantne električne snage $P=UI = konst.$ žica djeluje kao izvor topline q oslobađajući toplinu po cijeloj duljini žice. Sva stvorena toplina trenutno prelazi na kanal kroz koji se daljnjim vođenjem u cijelosti prenosi. Promjena temperature u toplinskom kanalu na određenoj udaljenosti r od izvora dana je sljedećim izrazom:

$$\Delta T(r,t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[-E_i \left(-\frac{r^2}{4\alpha t} \right) \right] \quad (8)$$

Ovdje, $-E_i(x)$ predstavlja eksponencijalni integral. Za vrijednosti $r \ll \sqrt{4\alpha t}$

U *cross wire* izvedbi, izraz glasi:

$$\Delta T(r,t) = \frac{q}{4\pi\lambda} \left(\ln t + \ln \frac{4\alpha}{C_E^* \cdot r^2} \right) \quad (9)$$

gdje je $C_E^* = \exp C_e$ (C_e je Eulerova konstanta, a iznosi približno 0.57721549). U slučaju izvedbe s otporničkom žicom, porast temperature je mjeren na grijaču kao pad napona ΔU kroz vruću žicu. Tada slijedi:

$$\Delta U(r_o,t) = \frac{\alpha U_0^2 I}{4\pi l \lambda} \left(\ln t + \ln \frac{4\alpha}{C_E^* \cdot r^2} \right) \quad (10)$$

Kad se crta graf $T(r,t)$ u ovisnosti o $\ln t$, dobije se pravac s nagibom $m = q/(4\pi\lambda)$ i odsječkom $n = m \ln(4\alpha/(C_E^* r^2))$. Iz oba koeficijenta mogu se odrediti prijelazna svojstva:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi m} \quad (11)$$

$$\alpha = \frac{C_E^* \cdot r^2}{4} \exp\left(\frac{n}{m}\right) \quad (12)$$

Kao što se vidi iz jednadžbe (12), određivanje toplinske difuzivnosti metodom vruće žice je vrlo nepraktično jer zahtjeva vrlo mali radijus žice $r \rightarrow 0$. Drugim riječima, radijus r kao “karakteristična veličina” koja je esencijalna za mjerenje toplinske difuzivnosti, α općenito je premala za pouzdane rezultate. Zbog toga se metoda vruće žice najčešće koristi samo za mjerenje toplinske vodljivosti, λ .

Obično se koristi jednadžba:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{\ln(t_2 - t_1)}{T_2 - T_1} \quad (13)$$

za vremena koja se odnose na temperaturnu razliku $(T_2 - T_1)$. Međutim u izvedbi s paralelnim žicama porast temperature se ne mjeri na žici nego na određenoj udaljenosti od nje. Stoga za izvedbu sa paralelnim žicama, $r \neq 0$ i jednačba (8) se ne mogu direktno uporabiti. U tom slučaju vrijednosti $E(x)$ za x i $x/2$ se uspoređuju sa omjerom mjerenih temperature T_{2t} i T_t , sve dok se ne izjednače. Iznos od x , $(r^2 / 4\alpha t)$ i iz toga se dobije $(r^2 / 4\alpha)$. Slijedi izraz za toplinsku vodljivost:

$$\lambda = \frac{q}{4\pi} \cdot \frac{E_1\left(\frac{r^2}{4\alpha t}\right)}{T_1} \quad (14)$$

gdje simboli imaju isto značenje kao i prije, a T_t je temperature u vremenu t . Važno je napomenuti da metoda vruće žice uključuje radijalnu raspodjelu topline i iz toga mjerena toplinska vodljivost je geometrijska sredina toplinske vodljivosti, u dva smjera okomita na vruću žicu. Tako izraz za anizotropni materijal glasi:

$$\lambda = (\lambda_1 \lambda_2)^{\frac{1}{2}} \quad (15)$$

i koristeći specifičnu toplinu i gustoću zajedno sa jednačbom (14) slijedi:

$$\lambda_1 = \lambda \left(\frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad i \quad \lambda_2 = \lambda \left(\frac{\alpha_2}{\alpha_1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (16)$$

Iz toga, se mogu odrediti λ_1 i λ_2 iz izmjerenih vrijednosti λ , α_1 i α_2 , gdje su mjerenja rađena u dva ortogonalna smjera koristeći pri tom izvedbu s paralelnim žicama.

U praksi postoje razna odstupanja od idealnog modela. Ta se odstupanja mogu klasificirati kao unutrašnji granični efekti i vanjski granični efekti. Dok prethodni efekti nastaju iz “realne” žice konačne duljine i stalnog toplinskog kapaciteta, kasniji nastaju točno zbog konačnih dimenzija “realnog” uzorka. Gotovo svi smetajući efekti nisu potkrijepljeni teorijom. Budući da stroge analize ovih problema nisu moguće, one se mogu samo procijeniti i ispraviti, iako se neki problemi mogu riješiti eksperimentalno. Konačna duljina žice zajedno sa svojim krajevima daje aksijalne gubitke topline ili pak povećanje topline (“efekt krajeva”). Prema tome, devijacije pretpostavljenog uniformnog temperaturnog profila koncentričnih izoterma javljaju se oko žice. Taj efekt se može eliminirati, npr., jednim od tri različita načina: Osnovna ideja je promatrati temperature u ili blizu središta duljine žice gdje je temperaturni profil nesmetan. Prvi način je realiziran izvedbom s poprečnim žicama spomenutom prethodno. Drugi način koristi potencijal olovniha žica manjeg radijusa koje su spojene sa vrućom žicom. Pripadni pad napona je korišten za određivanje temperature prema jednadžbi (3). Treći način, koji je dosad korišten za fluide, sastoji se od dviju žica u seriji koje se razlikuju jedino po svojoj duljini $l_1 > l_2$. Razlike u padovima napona kroz obje žice su mjera za temperaturu virtualnog središnjeg presjeka duljine $l_1 - l_2$.

Na unutrašnjim granicama nisu samo greške zbog konačne duljine žice nego i zbog njenog stalnog toplinskog kapaciteta. Određeni dio izlazne snage q nije povezan s uzorkom nego je određen samo žicom. Prema tome, porast temperature kasni u vremenu. Suprotno navedenom “efektu krajeva”, koji je prisutan tijekom cijelog vremena mjerenja, to odstupanje je učinkovito samo za mala vremena. Za velika vremena, efekt vanjskih granica koji nastaje zbog konačne veličine uzorka postaje sve više i više značajan: za kvazi-izotermne granične uvjete, rastuća količina topline se širi radijalno prema površini uzorka, za kvazi-adijabatske uvjete prijelaz topline je manji nego za idealne neograničene uzorke. U oba slučaja temperaturni pomak više nije kvazi linearan za ovisnost $\ln t$ o velikim vremenima.

“Realni” uzorak može naknadno povećati konvektivni (fluidi) i/ili radijalni prijenos topline kao i prijenos mase (vlažni uzorak). Sva tri mehanizma se mogu identificirati kao odstupanje od kvazi-linearnog signala. Kao posljedica tome svaki signal koji sa uzorka prenosi toplinu isključivo kondukcijom može biti jedino kvazi-linear u vremenu tako dugo dok je “efekt krajeva” na neki način kompenziran, a toplina oslobođena žicom ostala unutar granica uzorka. Takozvani vremenski prozor, koji je otvoren za mjerenje između $t_{\min}$ i $t_{\max}$, može se jedino

procijeniti osobnim sudom. Kao primjer pretpostavljene sustavne pogreške od 0,1 do 0,5 % analitičke aproksimacije i numeričke simulacije sljedi:

$$t_{\min} \geq 10 \frac{r^2}{\alpha} \quad (17)$$

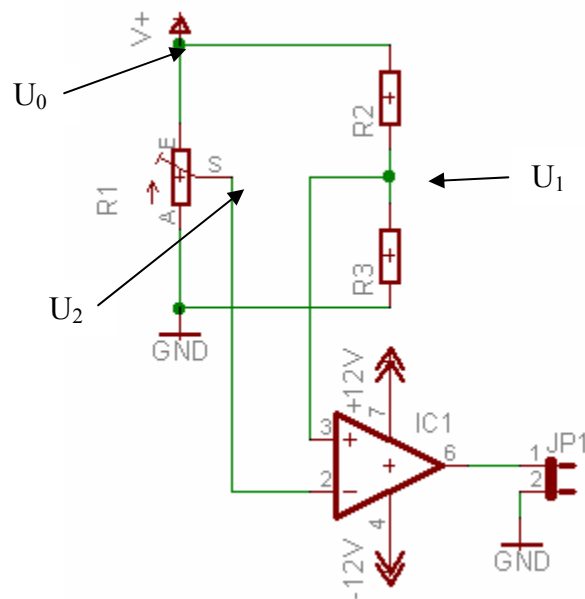
i

$$t_{\max} \leq 0.2 \frac{R^2}{\alpha} \quad (18)$$

Ovdje, R označava minimalnu udaljenost između žice i vanjske površine uzorka.

3.0. Eksperimentalni dio

3.1. Teorijska osnova rada uređaja



Slika 6. Principijelna shema uređaja

Slika 6. predstavlja Wheatstoneov most kod kojeg je jedna strujna grana na kojoj se nalazi potencijometar unutar samog uređaja, dok drugu granu čine R_2 koji je vruća žica i fiksni žičani otpornik smješteni izvan uređaja. Mjerenje se svodi na mjerenje razlike potencijala U_1 i U_2 . Kako sam Wheatstoneov most ne podrazumijeva linearnu ovisnost između promjene otpora

R_2 i razlike potencijala U_1 i U_2 najprije se mora pokazati da pri uvjetima mjerenja postoji dovoljno dobra linearnost odziva i konstantna snaga na samoj vrućoj žici.

Potencijal U_0 (slika 6) predstavlja napon na izlazu uređaja zanemarivog odstupanja tijekom mjerenja.

Neka je:

$$U_2 - U_1 = \Delta U$$

Želimo pokazati da je ovisnost $\Delta U = f(\Delta T)$ linearna.

$$U_1 = U_0 - IR_2$$

$$I = \frac{U_0}{R_3 + R_2}$$

$$R_2 = R_{2,0} (1 + \alpha \Delta T)$$

slijedi:

$$\Delta U = U_2 - U_0 \left(1 - \frac{R_{2,0} (1 + \alpha \Delta T)}{R_1 + R_{2,0} (1 + \alpha \Delta T)} \right) \quad (3.1)$$

pri čemu su:

ΔU = promjena napona uzrokovana promjenom temperature vruće žice, V

U_2 = prilagodljivi referentni napon, V

U_0 = radni napon uređaja, V

R_3 = fiksni žičani otpornik, Ω

$R_{2,0}$ = početni otpor vruće žice, Ω

α = temperaturni koeficijent otpora vruće žice, K^{-1}

ΔT = promjena temperature, K

U ovako izvedenoj formuli zanemarena je promjena temperaturnog koeficijenta s temperaturom budući je za tipične raspone temperatura zanemariva. Isto tako je zanemariva promjena otpora fiksnog otpornika (R_3), budući je odabran žičani sa izuzetno malim temperaturnim koeficijentom. Treba, naime napomenuti da se praktički jednaka snaga oslobađa na ovom otporu kao i na vrućoj žici.

Ako se uzmu u obzir tipični uvjeti mjerenja:

$$U_2 = 7,5 \text{ V}$$

$$U_0 = 15 \text{ V}$$

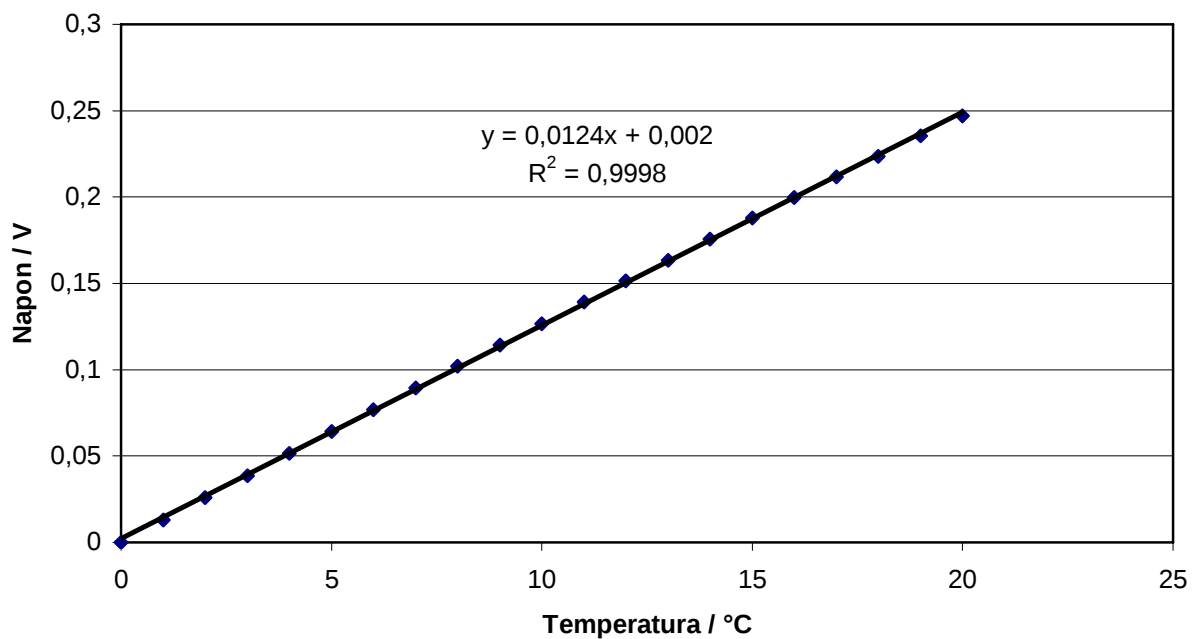
$$R_3 = 20 \, \Omega$$

$$R_{2,0} = 20 \, \Omega$$

$$\alpha = 0,0052 \text{ K}^{-1} \text{ (okvirna vrijednost čelične žice)}$$

$$\Delta T_{\max} = 20 \text{ }^\circ\text{C},$$

može se grafički pokazati linearnost:



Slika 7. Ovisnost promjene napona ΔU o porastu temperature vruće žice

Razvidno je da je linearnost u zadanim okvirima dobra.

Budući da je uvjet za primjenu odabranog modela konstantnost disipirane topline, bitno je razmotriti i njenu promjenu. Uzmimo najgori slučaj:

$$\Delta T_{\max} = 20 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\alpha = 0,0052 \text{ K}^{-1}$$

neka je P_1 snaga na početnoj temperaturi, a P_2 snaga na konačnoj temperaturi. Odredimo grešku:

$$P = I^2 R_2$$

$$P = \left(\frac{U_0}{R_3 + R_{2,0}(1 + \alpha \Delta T)} \right)^2 R_{2,0}(1 + \alpha \Delta T)$$

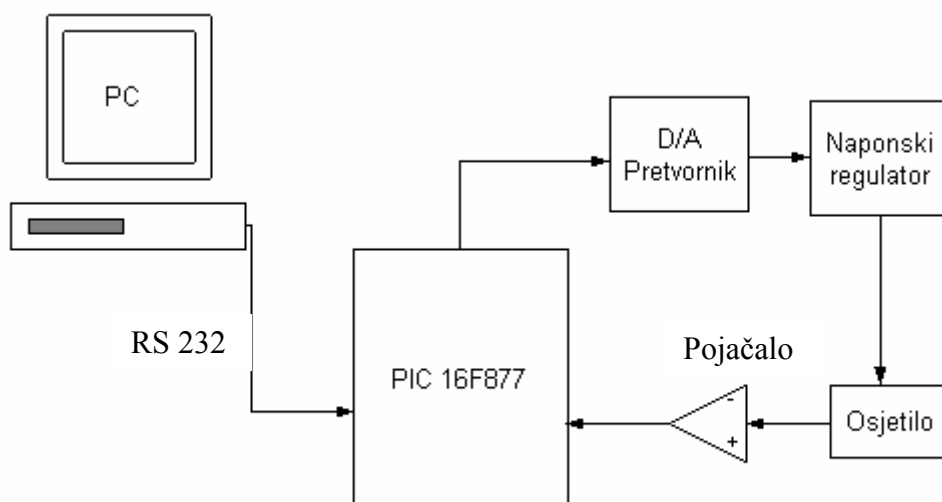
$$\Delta P = \left(\frac{U_0}{R_3 + R_{2,0}} \right)^2 R_{2,0} - \left(\frac{U_0}{R_3 + R_{2,0}(1 + \alpha \Delta T)} \right)^2 R_{2,0}(1 + \alpha \Delta T)$$

$$\Delta P = \left(\frac{15V}{20\Omega + 20\Omega} \right)^2 20\Omega - \left(\frac{15V}{20\Omega + 20\Omega(1 + 0,0052K^{-1} * 20^\circ C)} \right)^2 20\Omega(1 + 0,0052K^{-1} * 20^\circ C)$$

$$\frac{\Delta P}{P_1} * 100 = 0,244 \%$$

Kako je vidljivo i uvjet konstantnosti snage je ispunjen a samim time može se reći da se mjerenjem promjene napona može direktno mjeriti promjena temperature vruće žice.

3.2. Opis elektroničkog dijela uređaja



Slika 8. Blok shema uređaja

Samo srce uređaja čini Microchipov mikrokontroler PIC 16F877 opskrbljen 8 kanalnim 10 bitnim A/D pretvaračem i elektronički riješenim RS232 protokolom. Cijelokupno upravljanje uređajem obavlja program na osobnom računalu putem serijske komunikacije sa mikrokontrolerom. Komunikacija se obavlja posebno razrađenim protokolom kako bi se mogla iskoristiti puna brzina prijenosa podataka. Tijek komunikacije je sljedeći: računalo prvo šalje mikrokontroleru iznos napona koji treba postaviti na uređaju, mikrokontroler postavlja naponske razine na jednom od 8 bitnih izlaza na koje je spojen 8 bitni D/A pretvarač DAC08 koji pretvorenu analognu naponsku razinu (odabrana je razina 0-5 V) prosljeđuje regulatoru napona koji postavlja napon 0-30 V na izlazu uređaja. Regulator napona je u stanju isporučiti napon u granicama 0-30 V i struju 0-4 A izvrsne preciznosti i stabilnosti osigurane vrlo jakim negativnom povratnom spregom.

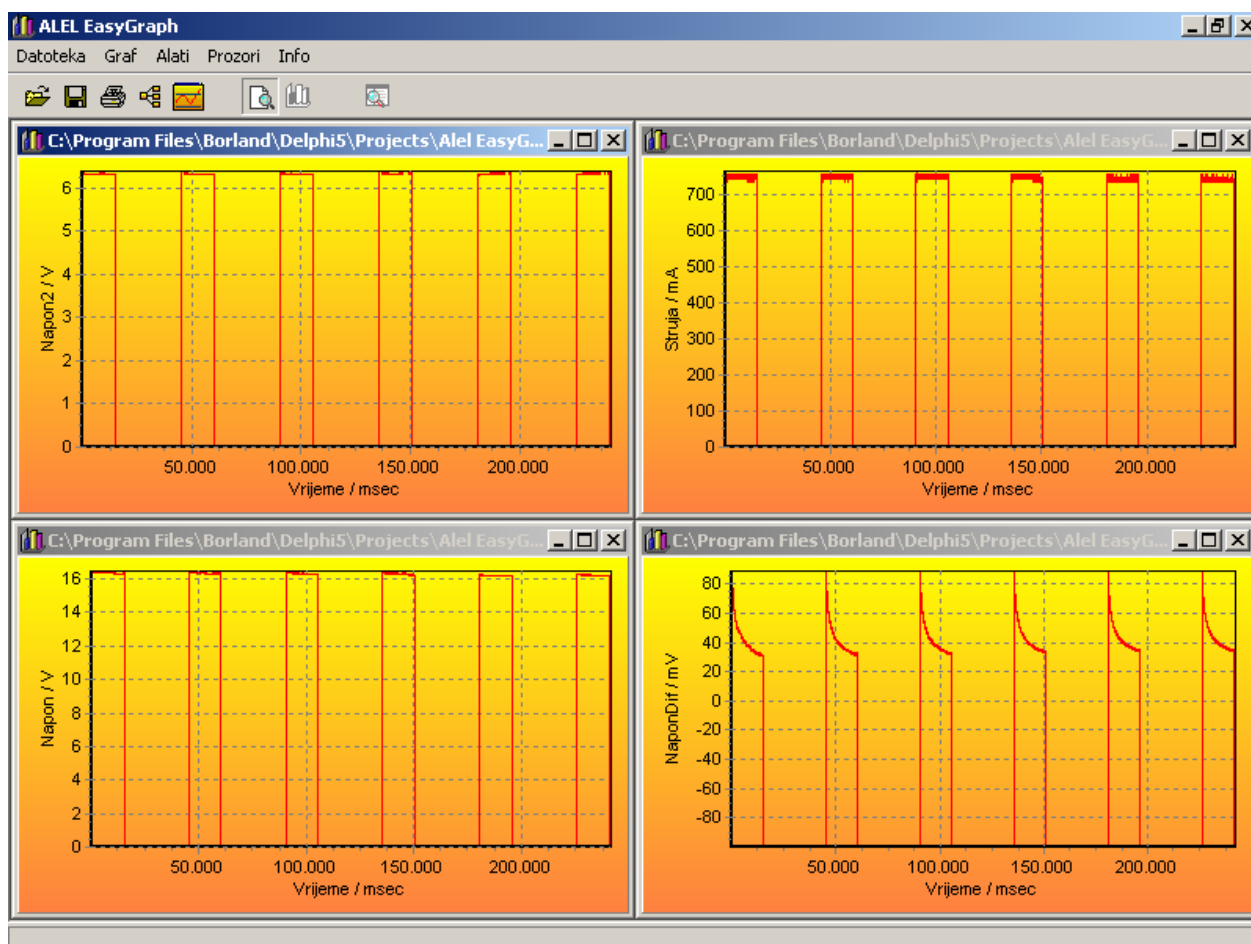
Postavljeni napon uzrokuje grijanje vruće žice i promjenu njenog otpora a posljedično i promjenu napona na jednom od ulaza operacijskog pojačala INA126 čiji je drugi ulaz spojen na referentni napon, čija se vrijednost postavlja na samom uređaju na početku mjerenja. Treba napomenuti da je INA126 potpuno diferencijalno pojačalo čiji ulazi nezavisno jedan od drugog mogu imati naponske razine od -15V do +15V što je potrebno za spoj sa slike 6. Pojačalo prenosi signal na ulaz A/D pretvarača na samom mikrokontroleru. Mikrokontroler neprekidno mjeri više naponskih razina te ih šalje nazad računalu.

Kako bi se ostvarila potrebna preciznost, cijeli analogni dio je riješen pomoću preciznih instrumentacijskih pojačala OP07, izuzev navedenog diferencijalnog ulaza na kojem je INA126.

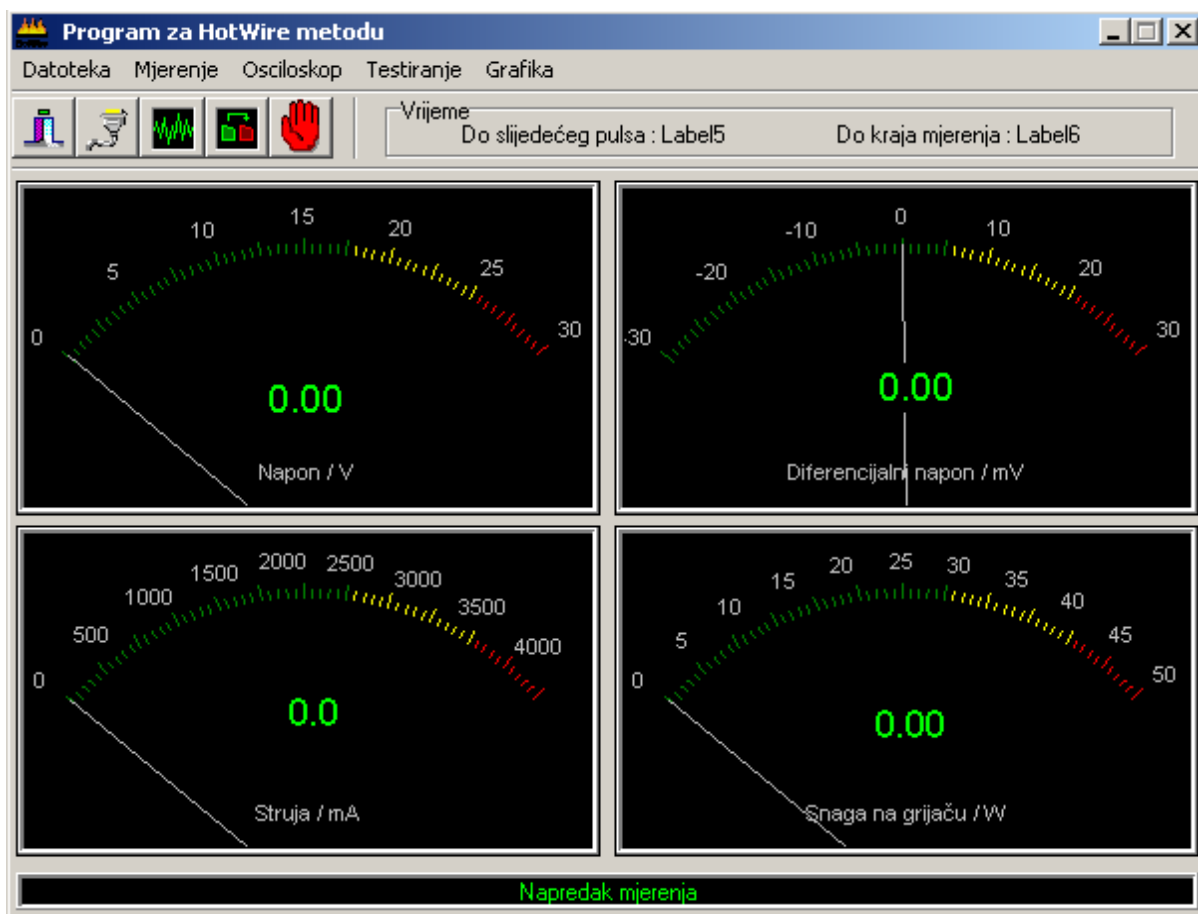
Sam mikrokontroler radi na frekvenciji 20 MHz što osigurava vrlo brzu analognu digitalnu pretvorbu tako da cijelokupno uzorkovanje traje oko 20 μ s što je bitno brže od mogućnosti serijskog prijenosa podataka. Prijenos podataka se obavlja u biti standardnim RS232 protokolom (56700 bauda, 1-8-1) no podprotokol ne koristi ASCII shemu već direktno prenosi bitove podataka. Za potrebe upravljanja mjere se 4 podatka 10 bitne rezolucije: dvije naponske razine, diferencijalni napon i struja, a protokolom se prenosi 100 ovakvih mjerenja u sekundi. Uređaj radi bez smetnji sa duljinama serijskog kabela iznad 5 m.

3.3. Opis programskog dijela uređaja

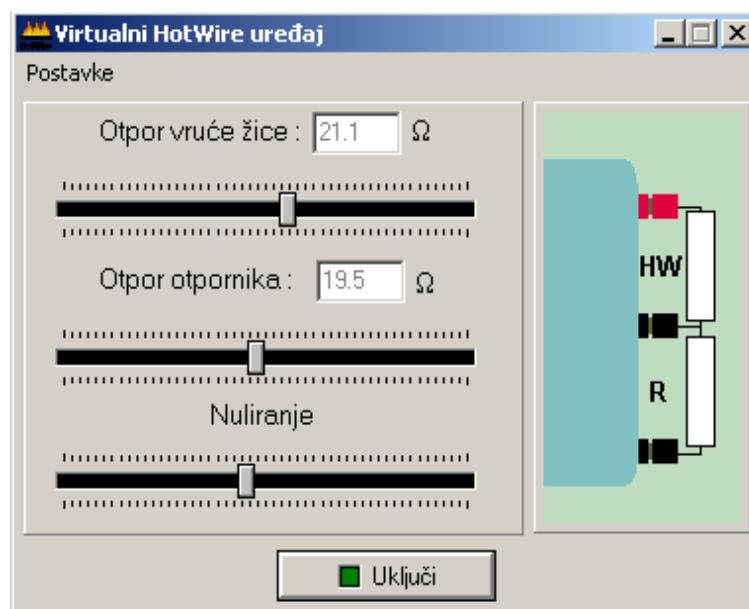
Program za upravljanje uređajem napisan je u programskom jeziku Delphi 5, standardnim objektnim programiranjem za operativni sustav Windows 95/98/Me/XP uz grafičko sučelje. Izrađen je i program za manipulaciju datotekama mjerenja i grafički prikaz mjerenja, a kako bi programiranje upravljanja bilo što lakše izrađen je i program za simulaciju elektroničkog dijela- VirtualHotWire (slike 9,10,11). Što se tiče programa na mikrokontroleru, on je izrađen u Microchipovom MPLab-u, upotrebom assamblera odnosno direktno RISC sustava instrukcija. Fizičko programiranje mikrokontrolera je obavljeno s ICD-2 programatorom / debuggerom.



Slika 9. Prikaz programa za obradu podataka



Slika 10. Prikaz programa za upravljanje HotWire uređajem.



Slika 11. Prikaz simulacijskog programa.

3.4. Odabir materijala i dimenzija vruće žice

Premda je izrađeni uređaj tek prototip s kojim se nastojalo eksperimentalno odrediti tehničku vrijednost i područje primjenjivosti metode, prilikom njegovog dimenzioniranja uzeti su u obzir sljedeći parametri:

1. Mjerenja na uređaju moraju biti ponovljiva
2. Uređaj mora biti dovoljno jednostavan za primjenu
3. Osjetilo mora biti jeftino i ne zahtijevati posebna umjeravanja

Nažalost, ovi su se zahtjevi tijekom izrade uređaja pokazali poprilično kontradiktornima i teško ostvarivima, no pravi izazov je tek uslijedio kad je odabir materijala osjetila došao na red.

Prva ideja je bila da se uređaj izvede tako da osjetilo i vruća žica budu odvojeni sklopovi, no to zahtjeva precizno definiranje udaljenosti između njih. To je sasvim izvedivo kad su u pitanju mjerenja na fluidima za koje je moguće izraditi komoru gdje bi osjetilo i vruća žica imali strogo definirane udaljenosti na koje se ne bi moglo utjecati zamjenom fluida. Problem je što je namjera bila mjeriti toplinska svojstva cementne paste tijekom otvrdnjavanja, a to znači da bi se svaki put morala precizno određivati ovakva udaljenost i na kraju žrtvovati i vruću žicu i samo osjetilo. Ideja je, naravno, odbačena.

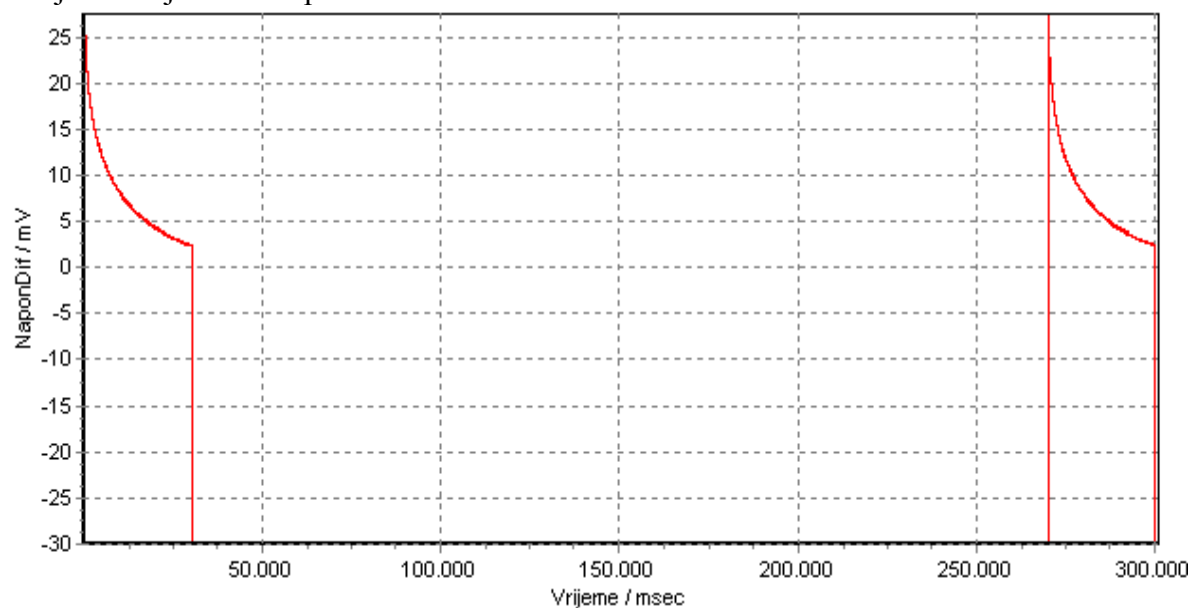
No to vodi sljedećim problemima: materijal vruće žice mora imati što je moguće manju osjetljivost temperaturnog koeficijenta otpora na promjenu temperature i vanjska naprezanja, ovisnost mora biti linearna, materijal mora u primjenjivim geometrijama imati otpor od barem desetak oma, a električni kontakt između materijala i priključnih žica mora biti besprijekoran.

S obzirom na ove zahtjeve, najbolji izbor bi bile metalne žice no njihova je specifična otpornost dovoljno mala da bi njihovi presjeci morali biti dimenzija ispod 50 μm što bi rezultiralo vrlo slabim mehaničkim svojstvima. Cijena takvih žica, primjerice molibdena ili platine, daleko je iznad prihvatljive za jednokratnu upotrebu.

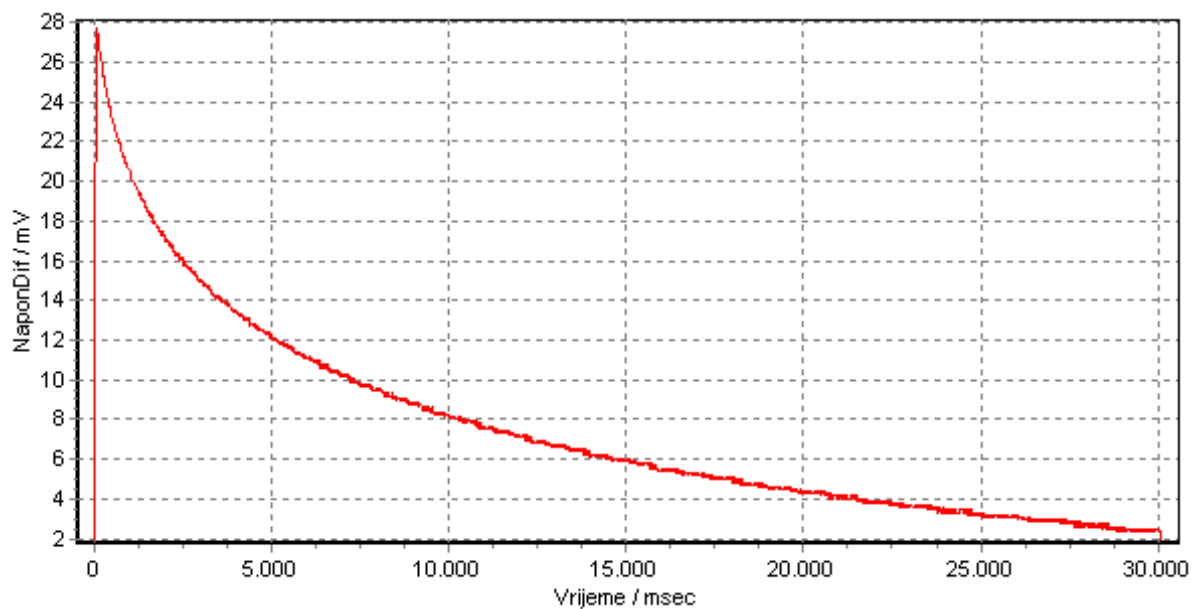
Kao alternativa, isprva je odabrana kompozitna grafitna žica kakva se koristi kao konstrukcijski element u modelarstvu.

3.4.1. Kompozitna grafitna žica

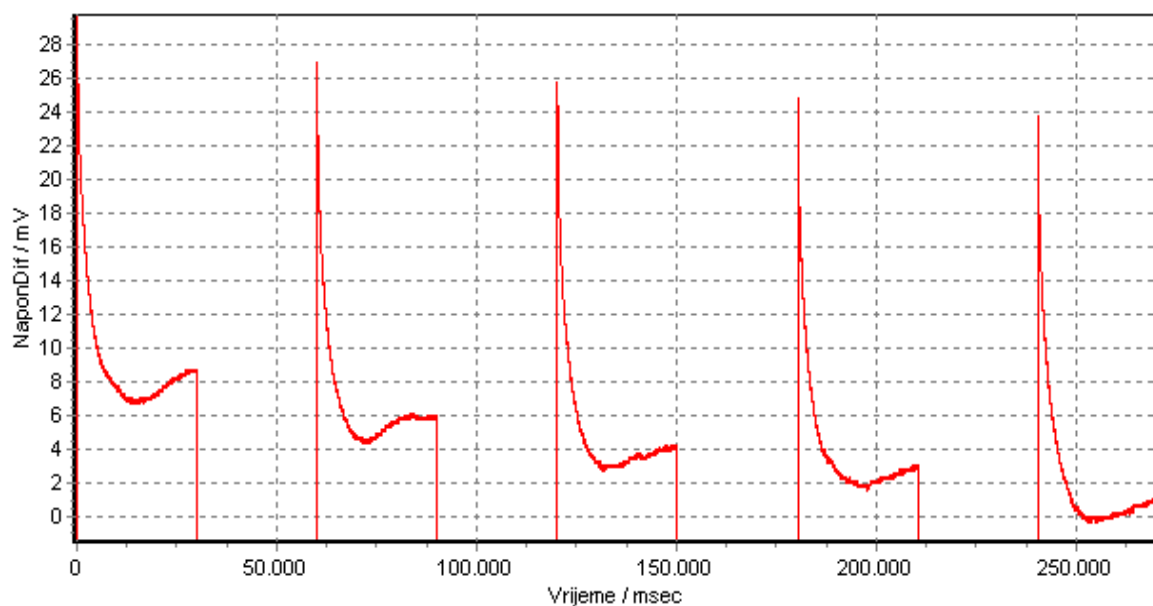
Na sljedećim je slikama prikazan...



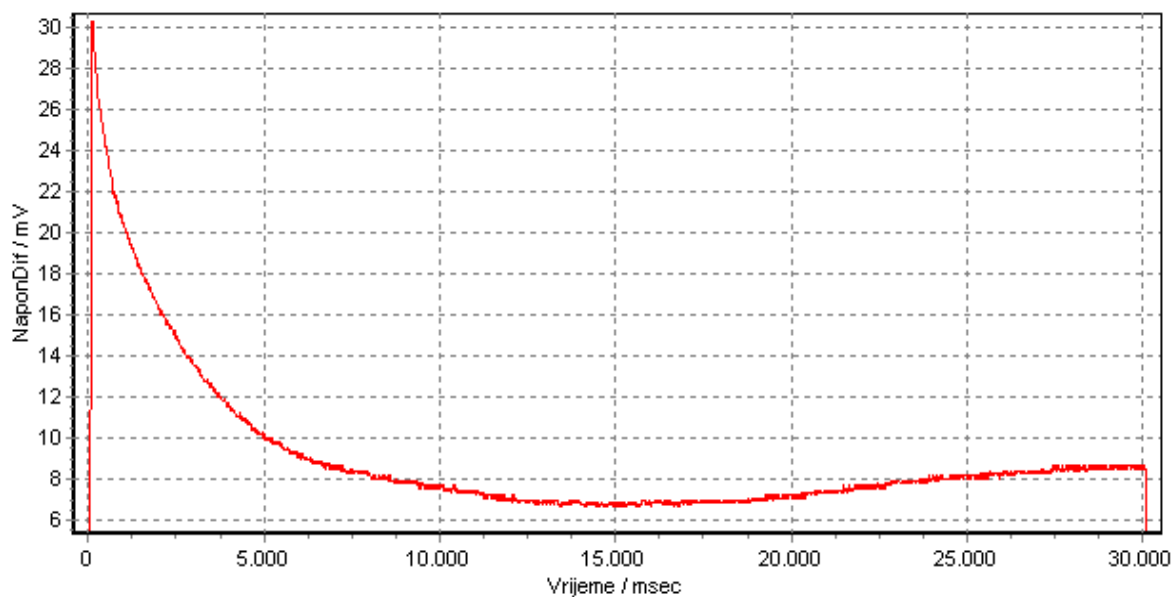
Slika 12. Tipični prihvatljiv odziv kompozitne grafitne žice na glicerolu



Slika 12a. Restrikcija slike 12 na prvi segment



Slika 13. Tipični neprihvatljiv odziv kompozitne grafitne žice na glicerolu



Slika 13a. Restrikcija slike 13 na prvi segment

Slika 12. predstavlja očekivani odziv vruće žice no praktično se vrlo rijetko događa a daleko češći odziv je onaj sa slike 13.

Kako model ovisnosti promjene temperature s vremenom predstavlja strogo monotonu funkciju kao rješenje diferencijalne jednačbe prvog reda, jasno je da slučaj sa slike 12 ne odgovara učinku toplinske vodljivosti materijala na porast temperature vruće žice. Mogući

neželjeni utjecaji uključuju konvektivni prijenos topline, pojavu asimetričnog šuma, nedovoljno stabilan električni kontakt vruće žice i priključnog vodiča te pojavu termonapona. Kako su ciljano postavljana mjerenja tako da se istakne baš pojedini učinak, ustanovljen je izraziti problem dobrog kontakta metal-grafitna žica, te pojava značajnih termonapona. Budući da priprema osjetila sa dobrim kontaktom zahtjeva ne samo popriličnu spretnost nego i dosta sreće, ovaj učinak je postao veliki nedostatak ove vrste osjetila. Nadalje, grafit u kontaktu sa većinom ostalih vodiča stvara termočlanke velike osjetljivosti na temperaturnu razliku dvaju kontakata. S jedne strane to je moguće riješiti dobrim odvođenjem topline sa spojišta no posljedica je i značajan aksijalni gubitak topline koji bitno remeti mjerenje.

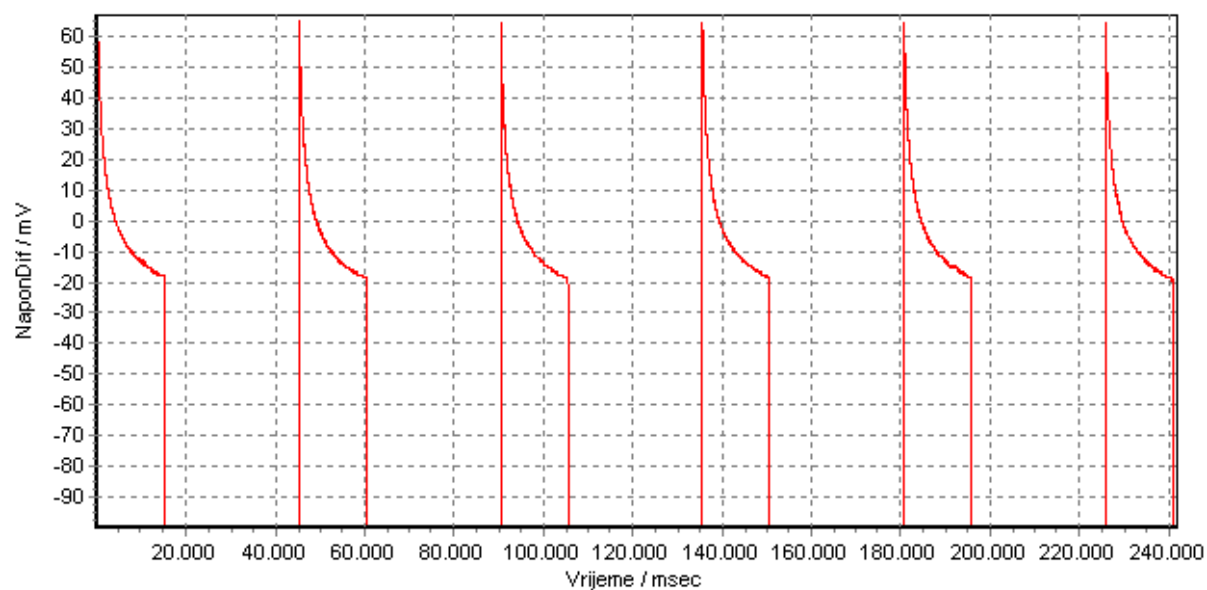
Promotrimo li sliku 13 koja predstavlja mjerenje na materijalu konstantnih toplinskih svojstava, možemo uočiti neke bitne karakteristike. Kao prvo uočljiva je translacija krivulja prema manjim vrijednostima, što je rezultat prekratkog razmaka između dva pojedina pulsa, koji uzrokuje neprekidan porast početne temperature vruće žice. Nadalje, vrlo bitna veličina je i oblik krivulje, koji bi morao biti identičan ako su svojstva materijala nepromijenjena. Kako je razvidno, oblik krivulje se mijenja, a kako za to ne postoji prikladno rješenje materijal je odbačen.

3.4.2. Materijal grafitnih olovaka

Kao alternativa prethodnom materijalu, odabran je materijal grafitnih olovaka (ljubaznošću tvrtke TOZ, Zagreb) također kompozit gline i grafita. Ispitivani su ulošci različite tvrdoće, a samim time i udjela grafita, od oznake 4B do 4H.

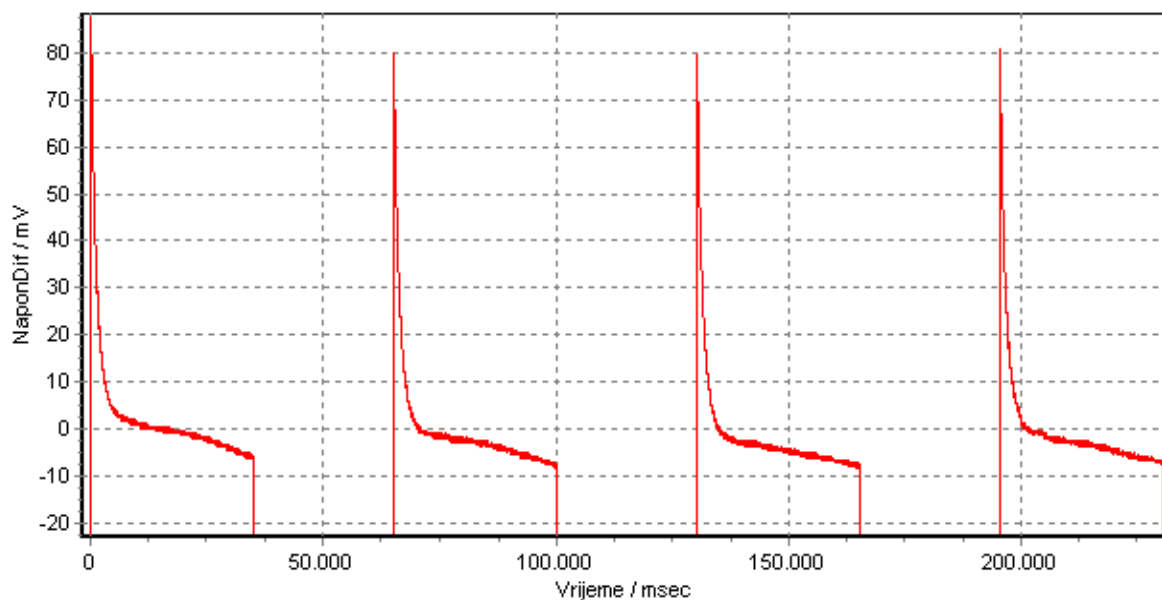
Uz slične probleme kao kod prethodnog materijala, javio se i problem nedovoljnog odnosa duljine i promjera osjetila no i neke specifičnosti odziva.

Tipične karakteristike se mogu vidjeti na sljedećim slikama:

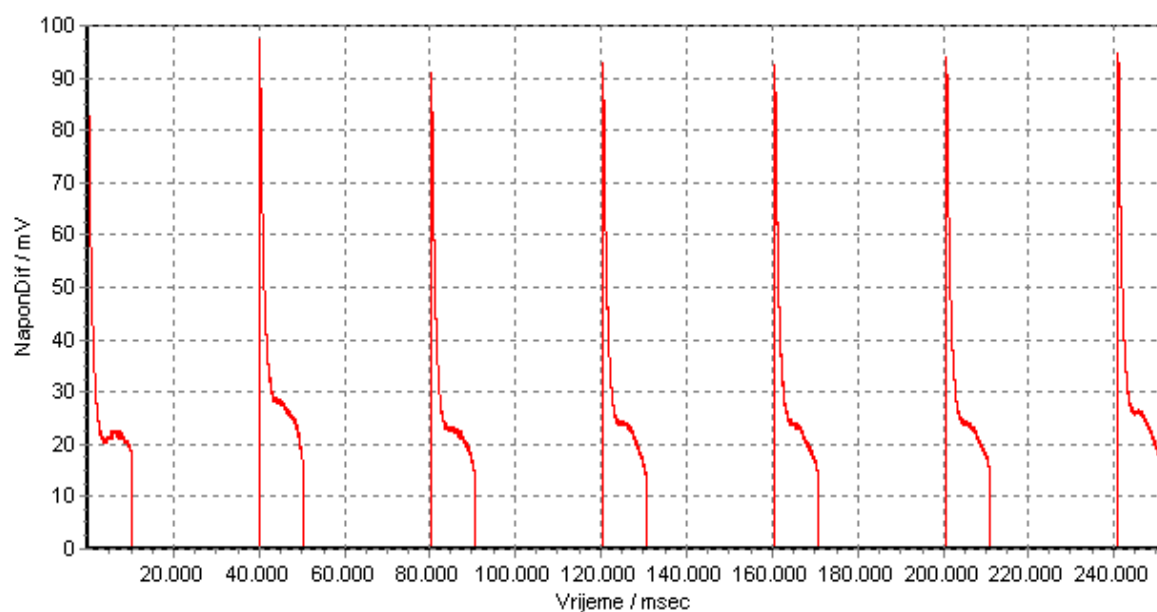


Slika 14. Tipični prihvatljiv odziv materijala olovaka na glicerolu

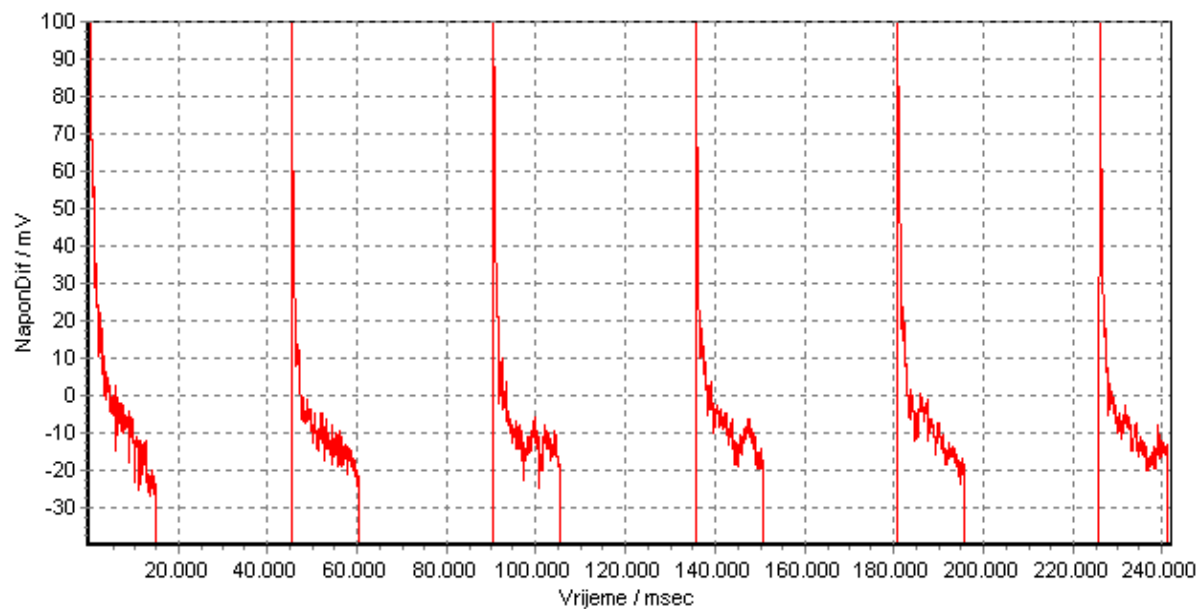
Slike 15a – 15c: prikazuju česte probleme. Sva mjerenja su obavljena na glicerolu.



Slika 15a. Relativno dobra ponovljivost no neupotrebljiv oblik krivulje



Slika E15b. Slaba ponovljivost i neupotrebljiv oblik krivulje

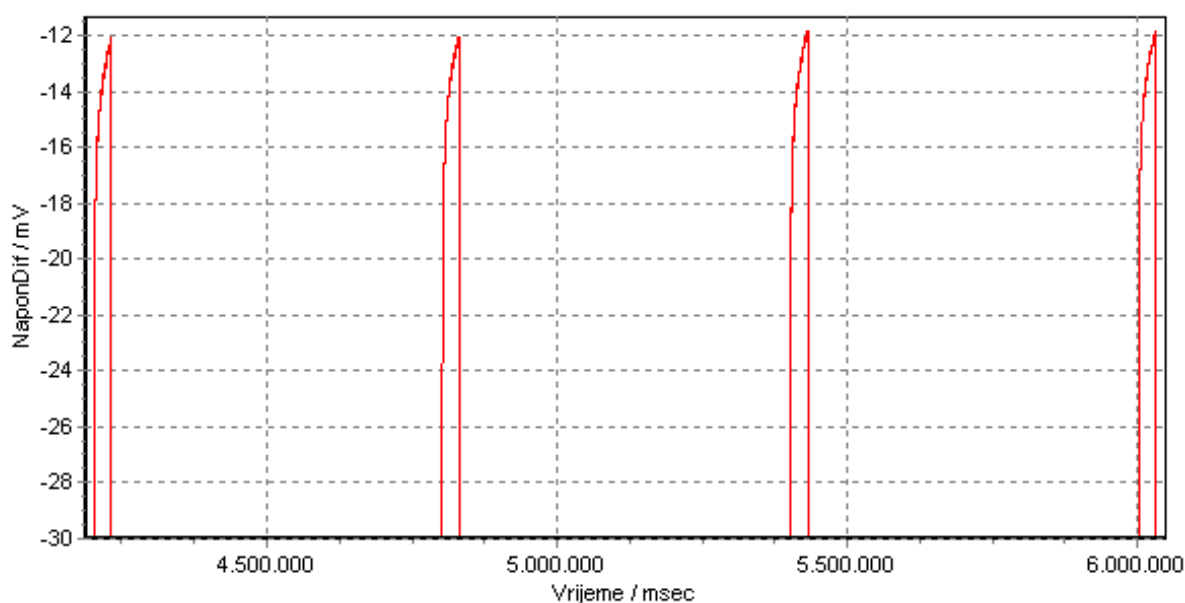


Slika 15c. Utjecaj lošeg električnog kontakta

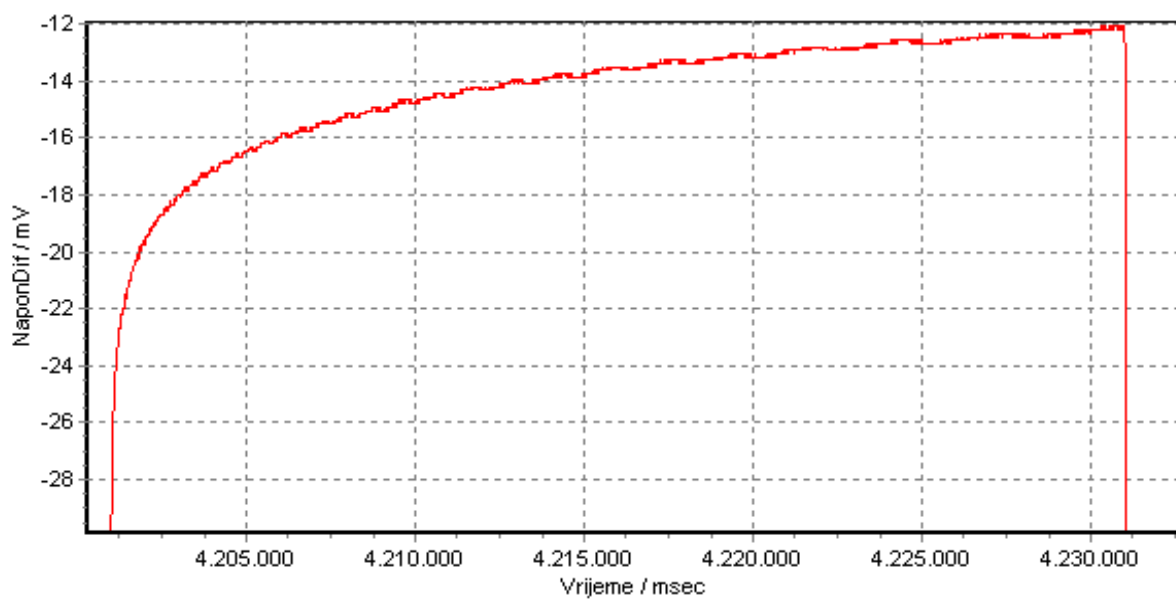
3.4.3. Čelična žica

Premda se metalna vruća žica s obzirom na sva dosad navedena svojstva nameće kao najbolji izbor, vrlo je teško naći prikladnu obzirom na velike električne vodljivosti metala. Odličan izbor s obzirom na električnu otpornost i mehanička svojstva imaju otporne žice kakve se koriste za izradu grijaćih elemenata, poput cekasa, kantala ili konstantana, no s druge strane njihovi su temperaturni koeficijenti otpora izuzetno mali.

Nakon poduže potrage pronađena je žica upravo izvrsnih svojstava. Raspređanjem fine čelične uzice dobiju se žice promjera oko $100\text{ }\mu\text{m}$ čiji otpor upravo ulazi u radno područje uređaja. Na slikama E11 i E11a prikazan je odziv osjetila načinjenog s ovakvom žicom.

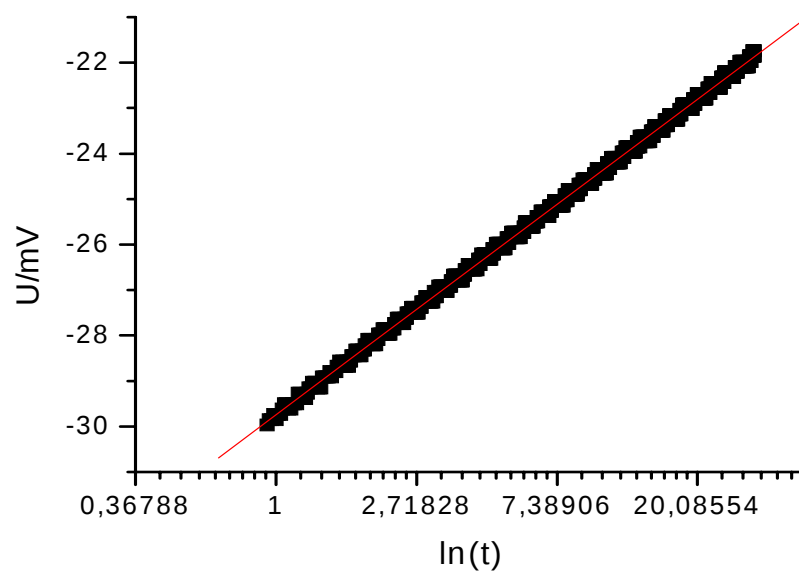


Slika 16. Tipični odziv čelične žice na glicerolu



Slika 17a. Restrikcija slike E11 na prvi segment

Osjetilo načinjeno od čelične žice ne samo da pokazuje izvrsna mehanička i električna svojstva nego su i ponovljivost i oblik krivulje izvrsni. Dobro slaganje krivulje s krivuljom kakvu predviđa model vidljivo je na slici 18:

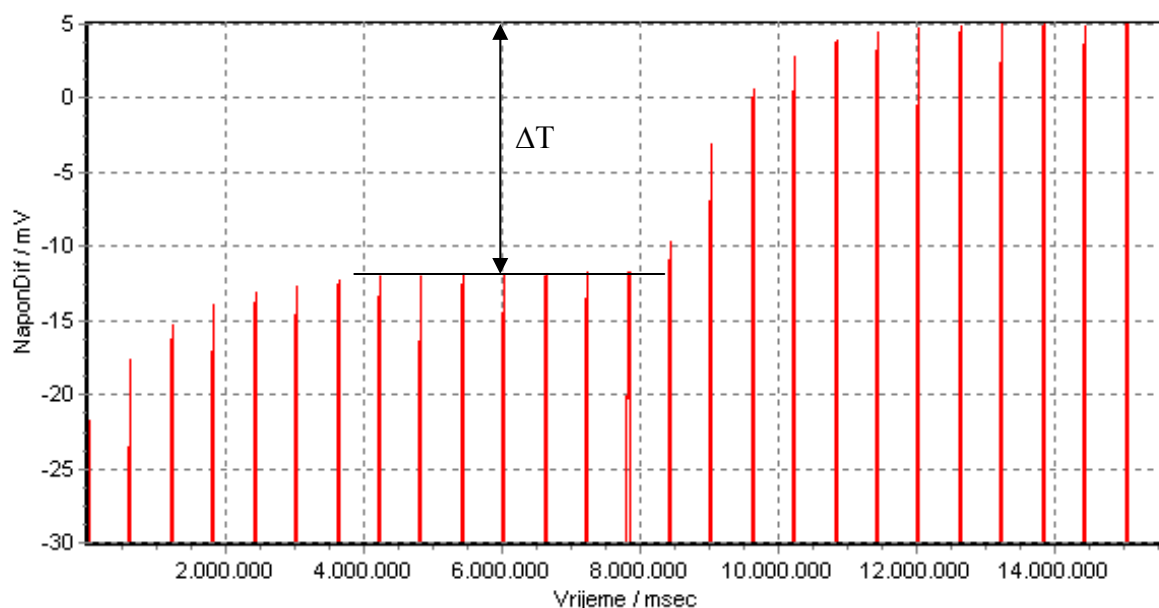


Slika 18. Krivulja iz slike E11a s logaritamskom skalom vremena

3.5. Baždarenje uređaja

Kako je vidljivo iz jednadžbe (3.1.), mjereni napon je ovisan, među ostalim, i o dvije veličine koje je praktično teško mjeriti zbog malog otpora vruće žice. Naime, prije ugrađivanja samog osjetila u materijal potrebno bi bilo precizno izmjeriti početni otpor i temperaturni koeficijent materijala vruće žice. Mjerenje bi zahtijevalo poseban izvor konstantne struje dovoljne jakosti da na otporu izazove precizno mjerljiv pad napona. Lako je moguće da bi takva struja mogla uzrokovati grijanje osjetila i nesigurnost mjerenja temperature. Budući da takva mjerenja iziskuju dosta vremena i mogu rezultirati značajnom pogreškom, odlučeno je baždarenje izvesti nešto drukčijom metodom.

Kako za određivanje toplinskih svojstava dinamičkim metodama nije presudno precizno poznavanje apsolutne temperature već samo poznavanje promjene temperature, ΔT , moguće je mjereni napon povezati s razlikom temperature tako da se mjerenje izvodi na dvije različite temperature bez promjene bilo koje druge veličine.



Slika 19. Ovisnost položaja krivulje o temperaturi

Premda to nije uočljivo iz slike 19, oblici svih krivulja su gotovo identični, jedino se razlikuju po položaju u grafu (vertikalna translacija). Usporedba preko visina krivulja nije precizna jer obuhvaća vrlo mali broj točaka no usporedba površine ispod krivulja je izvrsne preciznosti. Napose, ako uzmemo srednju vrijednost integrala grupe krivulja pri određenoj

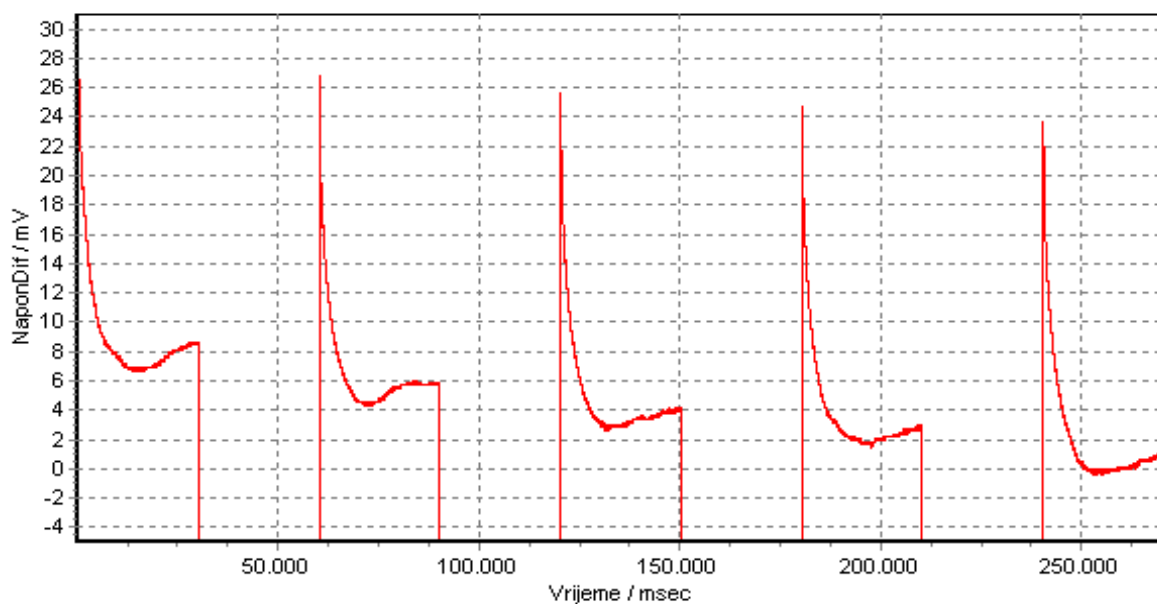
temperaturi. Jednom kad je poznat utjecaj promjene temperature kupelji na položaj krivulja, lako je naponsku (ΔU) skalu zamijeniti s temperaturnom (ΔT).

Ovakva metoda zahtijeva vrlo precizno mjerenje temperature koje je izvedeno pomoću osjetila Pt100 izvrsne preciznosti uz vrijeme stabilizacije takvo da je razlika u temperaturi između dva susjedna pulsa manja od 0,05 °C. Za mjerenje je bitan dovoljno velik razmak između strujnih pulseva kako bi temperatura materijala ostala konstantna. Ona će biti nešto viša od temperature kupelji no bitno je da je konstantna za određenu grupu pulseva.

Baždarenje obavljeno na ovakav način tretira uređaj kao "crnu kutiju" ne ulazeći u analizu niti sklopovlja (premda su naponske razine jasno definirane u apsolutnim mjerilima) niti osjetila. Jednostavnim mjerenjem ovisnosti promjene napona o promjeni temperature riješen je problem određivanja niza varijabli koje bi pojedinačnim nesigurnostima mogle doprinijeti velikoj ukupnoj greški mjerenja.

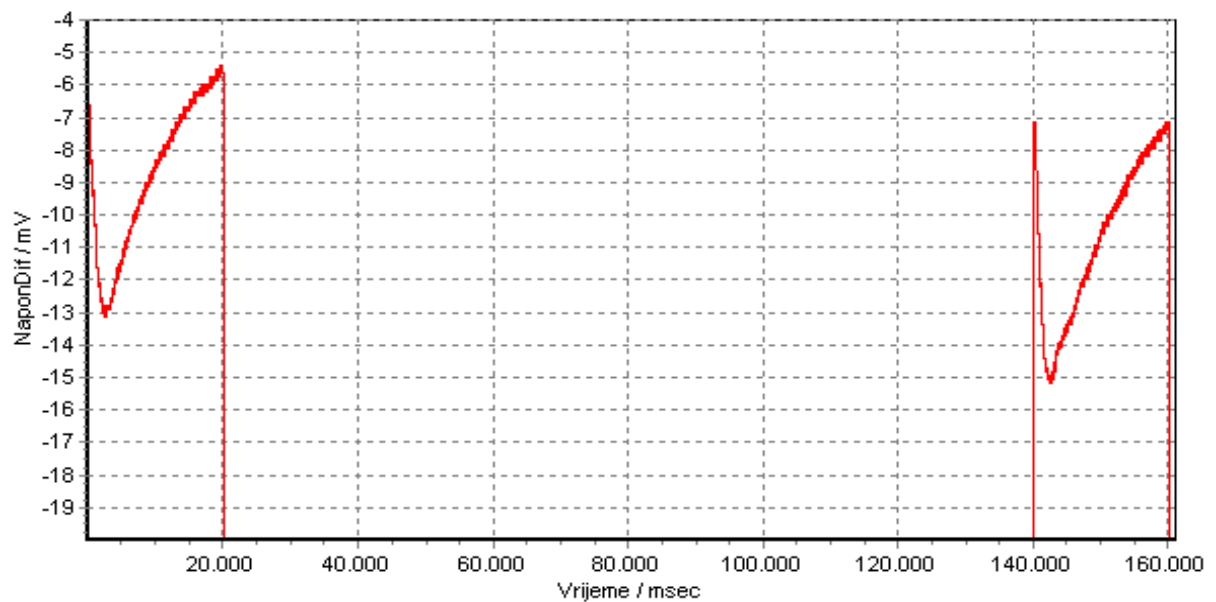
4.0. Rezultati

Slike R1 do R10 predstavljaju mjerenja obavljena u svrhu analize rada uređaja, primjenjivosti metode vruće žice, izbora materijala vruće žice i analize čimbenika koji utječu na mjerenja.



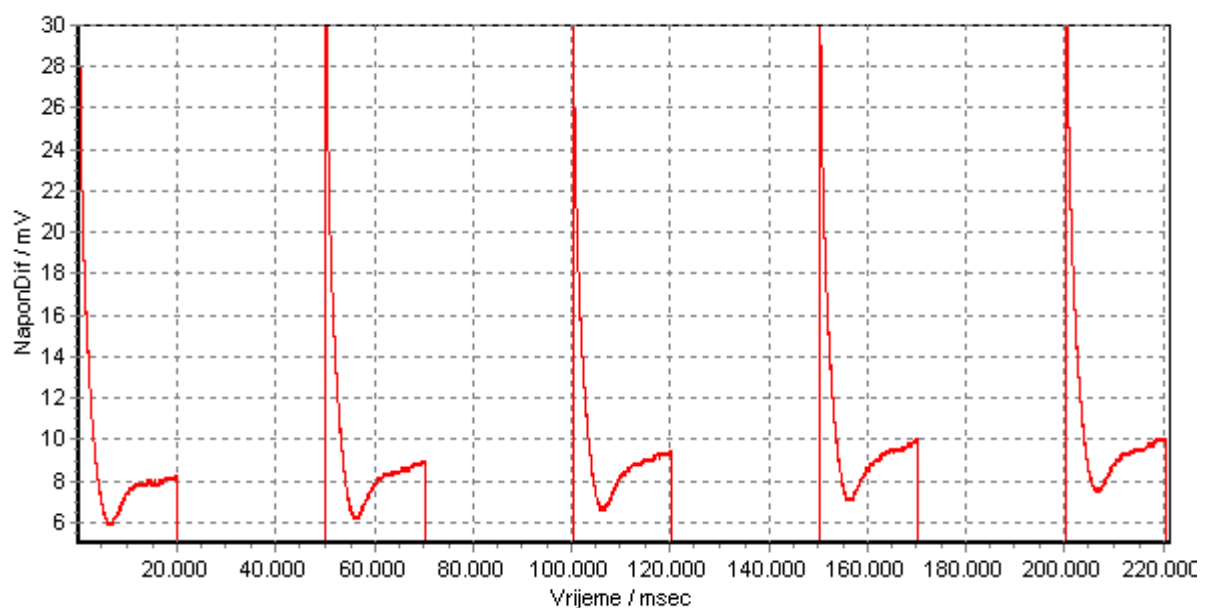
Slika 20. Mjerenje grafitnom žicom na glicerolu

Slika 20 prikazuje mjerenje toplinske vodljivosti glicerola pri početnoj temperaturi 30 °C. Oblik krivulje ne odgovara konstantnoj toplinskoj vodljivosti. Naime, čini se da toplinska vodljivost u jednom trenutku raste, što je vidljivo kao porast krivulje. Efekt je to izraženiji što je veći porast temperature žice a manja viskoznost ispitivanog fluida. Pretpostavljena je pojava konvektivnog prijenosa topline. Vidljiva je i promjena visine krivulja što ukazuje na nestacionarnost početne temperature, a samim time i prekratko vrijeme između susjednih pulseva.



Slika 21. Učinak konvekcije prilikom mjerenja na vodi

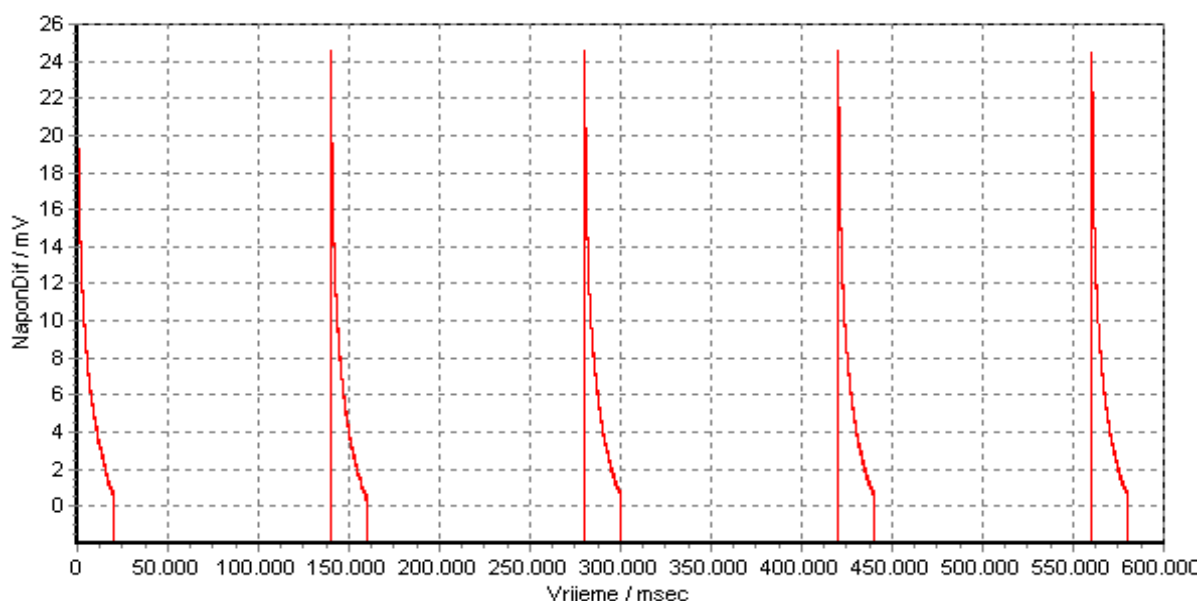
Kako je vidljivo pri vrlo sličnom mjerenju na vodi (slika 21) učinak konvekcije je daleko izraženiji zbog bitno manje viskoznosti vode.



Slika 22. Mjerenja grafitnom žicom na cementnoj pasti

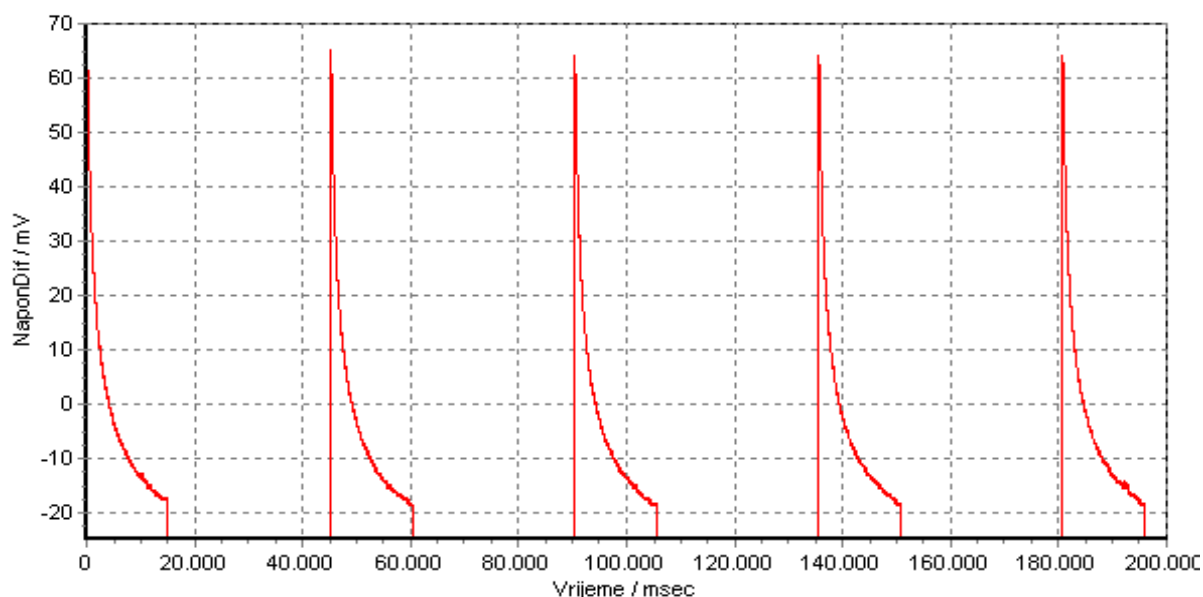
Slika 22 premda je praktički eliminirana mogućnost konvekcije budući se cementna pasta nedugo nakon miješanja pretvara u stanje slično gelu, pojava efekta porasta vodljivosti nije eliminirana. Nažalost usporedba ova dva mjerenja nije sasvim jednoznačna zbog druge karakteristike osjetila. Iako su mjerenja vršena pri istim uvjetima, grafitna žica je u slučaju

cementa morala biti izolirana. Izolacija je izvedena suspenzijom polibutadienske gume, što je prilično promijenilo geometriju žice i k tome unijelo dodatni otpor prijenosu topline te dodatnu akumulaciju. No svakako se treba računati s time da je učinak prisutan i u vrlo strmom dijelu krivulje samo je uvelike nadvladan početnim porastom temperature. Postoji naravno mogućnost paralelnog vođenja struje kroz elektrokemijske reakcije uslijed nedovoljne izolacije vruće žice. Računanje toplinske vodljivosti iz ovakvih krivulja nije moguće bez jasnog poznavanja ovih učinaka.



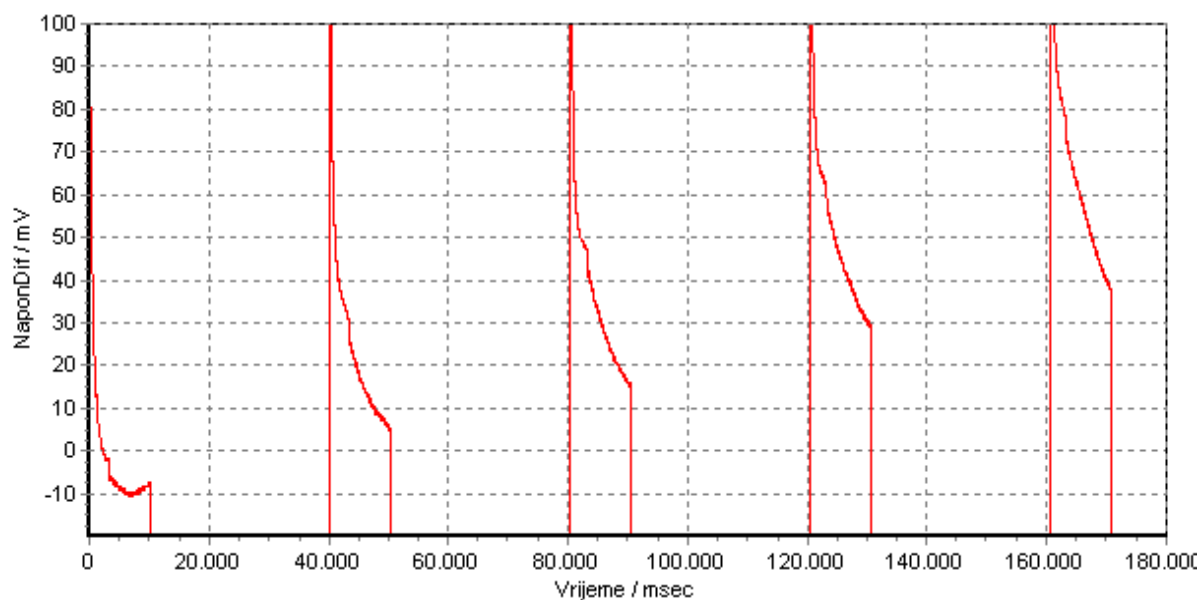
Slika 23. Mjerenje grafitnom žicom na glicerolu

Slika 23: Eliminirani mogući učinci pojave termonapona na spojištu grafit-bakar, smanjen aksijalni gubitak topline i osiguran bolji električni kontakt. Poboljšanje oblika krivulje je jasno vidljivo no i dalje je ugađanje krivulje problematično. Budući da je mjerenje otpora same žice i njegove ovisnosti o temperaturi nepouzdan, javlja se sumnja u konstantnost temperaturnog koeficijenta otpora osjetila i mogućnost promjene otpora zbog toplinskog rastezanja.



Slika 24. Mjerenje grafitnim štapićem iz olovke na glicerolu

Premda je odnos duljine i promjera grafitnog štapića bitno nepovoljniji mjerenje je i dalje upotrebljivo uz iste predostrožnosti kao kod grafitne žice. No u svakom slučaju, kvalitetan kontakt štapića i vodiča predstavlja velik problem. Na slici 25 prikazan je utjecaj lošeg električnog kontakta.

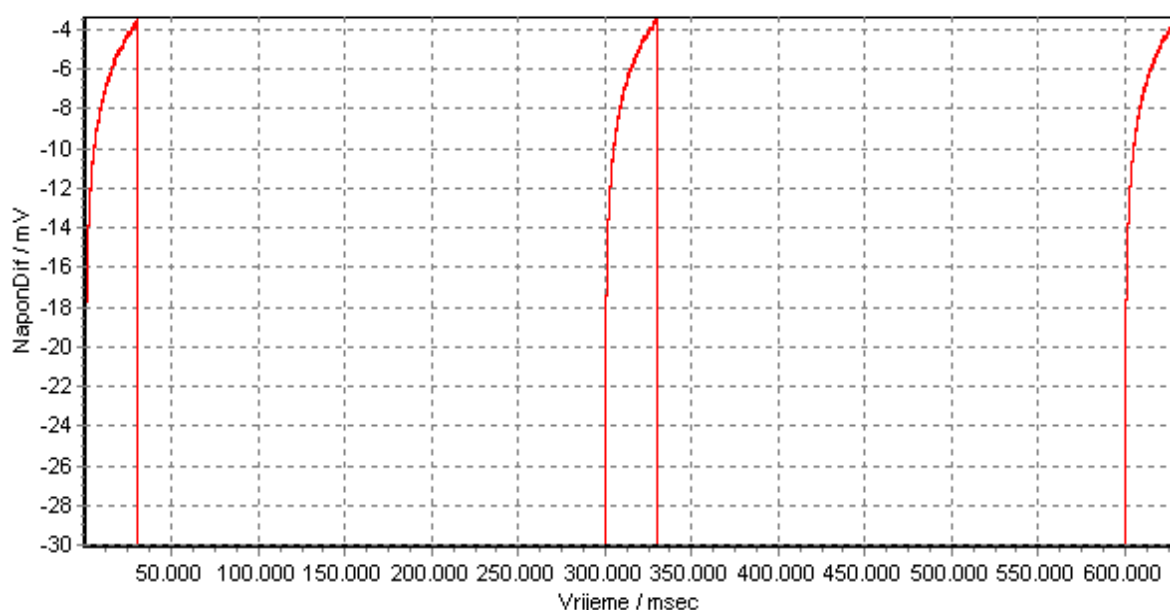


Slika 25. Utjecaj lošeg električnog kontakta na mjerenje

Grafitni materijal olovaka se pokazao vrlo krhkim pa iako su se koristile redne stezaljke približno jednakog promjera promjeru štapića, materijal se često mrvio i pri

pažljivom stezanju. Nešto boljima su se pokazale tvrđe olovke H tipa no ipak je materijal zbog niza problema odbačen. Problem je među ostalim i to što postoji znatna varijacija u početnom otporu geometrijski identičnih štapića, a kako nije moguće unaprijed predvidjeti oblik krivulje odziva kao i njene ekstreme za svaki štapić bi se trebalo provesti ukupno preliminarno mjerenje kako bi se ugodio početni položaj krivulje i snaga disipirana na štapiću. Budući da samo baždarenje traje oko tri sata to predstavlja velik problem.

Na slici 26, prikazan je odziv čelične žice, koja svojim geometrijskim, električnim i mehaničkim svojstvima uvelike nadmašuje prethodna osjetila.



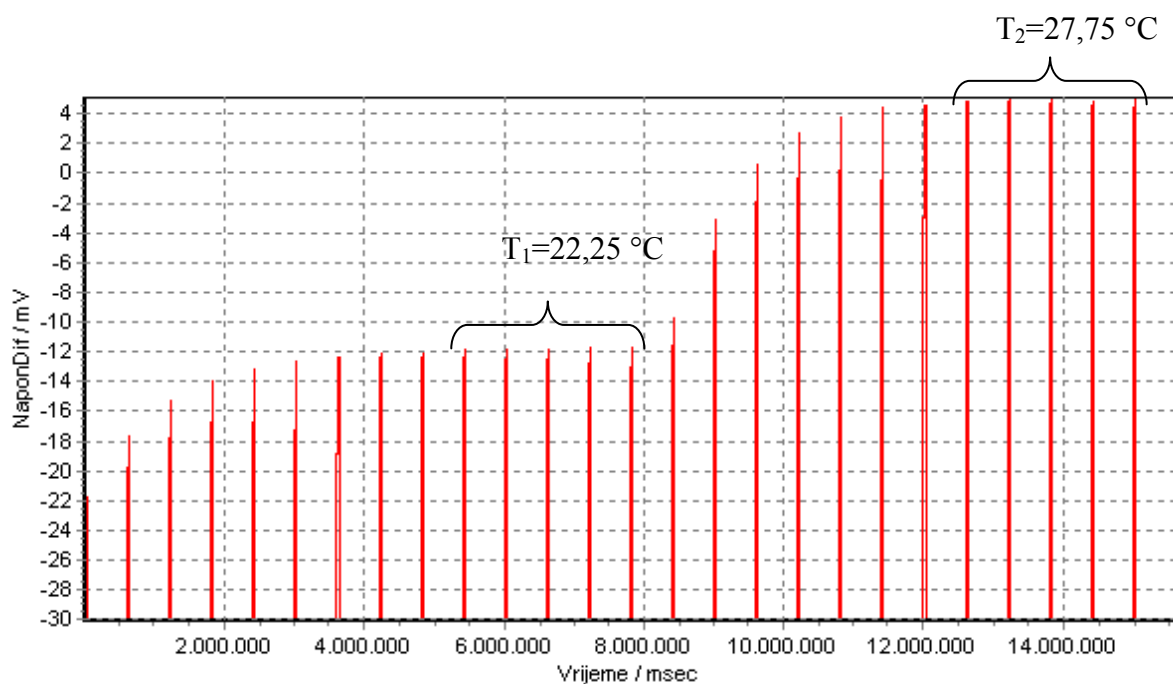
Slika 26. Tipično mjerenje na glicerolu čeličnom vrućom žicom

Tablica 5. Prikaz ponovljivosti mjerenja

	puls 1	puls 2	puls 3
Površina ispod krivulje pulsa	475,68	477,27	480,68

Razlika između 1. i 3. pulsa je svega 1% no isto tako je ustanovljen i porast temperature kupelji. Cijelo vrijeme treba imati na umu da je ovo zapravo obična čelična žica, a ne skupo osjetilo.

Pokušajmo isto obaviti s nešto preciznije izvedenim mjerenjem:



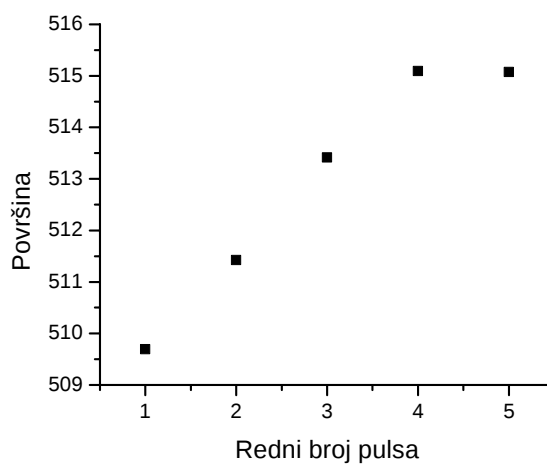
Slika 27. Mjerenje na glicerolu uz skokomičnu promjenu temperature kupelji sa 22,5 °C na 27,75 °C

Za svaku od temperatura odabrano je po pet pulseva. Površine ispod njih nalaze se u tablici 6:

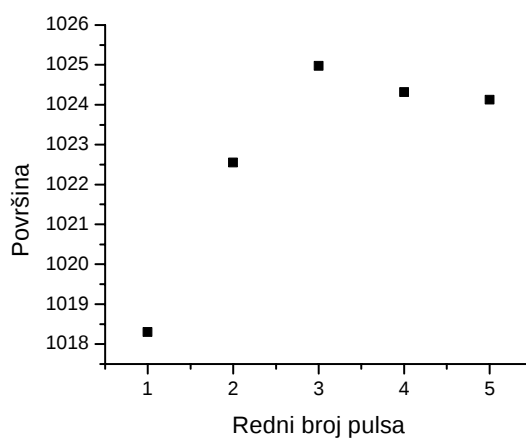
Tablica 6. Prikaz površine ispod krivulja za dvije različite serije pulseva

Pulsevi:	1	2	3	4	5
$T_1=22,25\text{ °C}$	509,69406	511,42353	513,41162	515,08882	515,07523
$T_2=27,75\text{ °C}$	1018,29975	1022,54965	1024,97355	1024,31401	1024,12256

Preciznost je još uočljivija iz grafova na slikama 28 i 29:



Slika 28. Ovisnost površine ispod krivulje pulsa o rednom broju za $T_1=22,25\text{ }^{\circ}\text{C}$



Slika 29. Ovisnost površine ispod krivulje pulsa o rednom broju za $T_2=27,75\text{ }^{\circ}\text{C}$

Uzmemo li da su zadnja dva pulsa u seriji na približno jednakoj temperaturi možemo izračunati i grešku.

Za $T_1=22,25\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{515,07523 - 515,08882}{515,07523} \cdot 100 = -0,0026\%$$

Za $T_2=27,75\text{ }^{\circ}\text{C}$

$$\frac{\Delta P}{P_1} = \frac{1024,31401 - 1024,12256}{1024,31401} \cdot 100 = 0,019\%$$

Preciznost je upravo nevjerojatna obzirom da je u pitanju 10-bitni A/D pretvarač koji ima kvantizacijsku grešku od najmanje 0,1% a osjetilo je obična čelična žica.

5.0. Rasprava

Mjerenje toplinskih svojstava materijala vezano je uz znatne eksperimentalne teškoće. Odabir neke od postojećih metoda ovisi o specifičnim zahtjevima, primjerice, mjerenje toplinskih svojstava fluida je znatno otežano pojavom konvekcije fluida, a čvrsti uzorci ne postižu dovoljno dobar kontakt s elementom grijala. Kompozitni materijal kao što je cementni materijal primjer je ne samo višefaznog materijala (čvrsta i kapljevita faza) nego i vremenski promjenljivog materijala zbog kemijskih reakcija koje se odvijaju tijekom hidratacije. Za točnija mjerenja utjecaja hidratacijom oslobođene topline na porast i raspodjelu temperature u cementnom materijalu potrebni su točniji podaci o toplinskim svojstvima konkretnog cementnog materijala. Dostupna znanstvena i tehnička literatura oskudijeva takvim podacima, dok podataka za cementne materijale na osnovi aluminatnog cementa gotovo i nema. Potrebno je imati na umu da toplinska svojstva cementnog materijala ovise i o vodocementnom omjeru, vlažnosti materijala, vrsti čestica agregata, poroznosti itd., te je primjena teorijskog modela nesigurna.

U ovom je radu odabrana i izvedena metoda vruće žice za mjerenje toplinske vodljivosti materijala u izvedbi s jednom žicom koja je istodobno i grijalo i mjereno osjetilo temperature. *Dinamička* metoda mjerenja toplinske vodljivosti odabrana je zbog mogućnosti izvedbe više mjerenja na samom cementnom materijalu tijekom očvršćavanja što nije moguće pratiti metodama u ustaljenom stanju, primjerice referentnom metodom zaštićene vruće ploče. Izvedba Hot-wire uređaja s jednom žicom odabrana je stoga što druge izvedbe zahtijevaju točno poznavanje udaljenosti temperaturnog osjetila od grijala, što u slučaju terenske primjene gotovo i nije moguće postići.

Tijekom izrade rada uloženi su veliki napori oko same elektroničke izvedbe uređaja za mjerenje toplinskih svojstava, te je riješen problem kako samog izbora materijala vruće žice, kvalitetnog kontakta, električne izolacije same žice i pojave električnog šuma, tako i same pouzdanosti uređaja i lakoće rada s njim. Posebni programi napravljeni su kako bi omogućili lakšu komunikaciju i mjerenje sa uređajem, te je postignuta izuzetna ponovljivost mjerenja. Nakon što smo se uvjerali u ponovljivost, uočene su slijedeće poteškoće tijekom obrade rezultata mjerenja.

Model: Prije svega, model porasta temperature vruće žice tijekom mjerenja, analitičko je rješenje jednadžbe prijenosa topline (uz niz početnih i rubnih uvjeta) beskonačno dugog i tankog linijskog izvora topline u homogenom beskonačnom materijalu. Ograničenje primjene

takvog rješenja: $\Delta T = -\frac{q}{4\pi\lambda} E_i\left(\frac{r^2}{4\pi\lambda}\right)$ nije samo pitanje rješenja eksponencijalnog integrala

nego i osnovno pitanje: „Koliko je naše mjerenje blisko teoretskim postavkama (geometrija žice i uzorka) pri izvedbi modela?“

Nedostatci: Pregledom literature ustanovljeno je da gotovo svi istraživači koriste

aproksimaciju analitičkog rješenja $\Delta T = \frac{q}{4\pi\lambda} \left[\ln\left(\frac{r^2}{4\pi\lambda}\right) - \gamma \right]$ gdje je varijabla

eksponencijalnog integrala opisana sa samo prva dva člana razvoja:

$$-E_i(x) \approx -\gamma - \ln(x) + x - \frac{x^2}{2 \cdot 2!} + \frac{x^3}{3 \cdot 3!} - \frac{x^4}{4 \cdot 4!} \dots$$

Ako bi prikazali ovisnost rješenja eksponencijalnog integrala o logaritmu argumenta x bilo bi vidljivo da je potrebno dulje vrijeme mjerenja jer se tek tada vrijednost eksponencijalnog integrala može opisati funkcijom $\ln(x) + \gamma$. Ovdje dolazi do mogućnosti pojave aksijalnih gubitaka i učinka konačnih granica uzorka.

Budući rad usmjeren je na izbor kvalitetnije vruće žice uređaja s kojom bi bilo moguće izvesti električnu izolaciju te mjerenje električki vodljivih materijala.

6.0. Zaključak

Napravljen je uređaj za mjerenje toplinske vodljivosti materijala koji radi na principu mjerenja vrućom žicom koja istodobno služi i kao grijalo konstantne snage i kao temperaturno osjetilo. Uređaj karakterizira fleksibilnost rada ostvarena preko korisničkog sučelja, a mjerenja su ponovljiva uz vrlo dobar odnos signal/šum.

Teoretski model porasta temperature vruće žice uključuje funkciju eksponencijalni integral koji je prilikom obrade rezultata potrebno aproksimirati s većim brojem članova reda. Daljnji rad je moguće unaprijediti primjenom žice od tantala koji je moguće presvući slojem oksida i mjerenja izvoditi u električki vodljivim materijalima.

7.0. Literatura

2. Sadik Kakac, Yaman Yener, Heat Conduction, 2nd ed., London, 1985.
3. V.G. Jenson, G.V. Jeffreys, Mathematical Methods in Chemical Engineering, London & New York, 1963.
4. Wilson Nunes dos Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal conductivity of a conventional refractory concrete, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 745-755.
5. John H. Perry, Chemical Engineers' Handbook, 4th ed., Toronto, 1950.
6. V.I. Babuškin, G.N. Matvejev, O.P. Mčedlov-Petrosjan: Termodinamika Silikatov, Moskva 1972.
7. R.J. Mangabhai, F.P. Glasser, Calcium Aluminate Cements 2001, Heriot-Watt University, Edinburgh, UK, 16-19 July 2001.
9. H. S. Carslaw, J. C. Jaeger, Conduction of Heat In Solids, Second Edition, Oxford University Press, Oxford, 1959.
36. R.B.Bird, W.E.Stewart, E.N.Lightfoot, Transport phenomena, John Wiley & Sons, New York & London, 1960.
25. Vozár L, A Computer-Controlled Apparatus for Thermal Conductivity Measurement by the Transient Hot Wire Method, *Journal of Thermal Analysis* **46** (1996), 495-505.
26. V.I. Babuškin, G.N. Matvejev, O.P. Mčedlov-Petrosjan: Termodinamika Silikatov, Moskva 1972.
24. S. Krishnaiah and D. N. Singh, Determination of influence of various parameters on thermal properties of soils, *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 30 (2003) 861-870.
16. G.C. Glatzmaier, W. F. Ramirez, Simultaneous measurement of the thermal conductivity and thermal diffusivity of unconsolidated materials by the transient hot wire method, *Rev. Sci. Instrum.* **56** (1985) 1394-1398.
17. Wilson Nunes dos Santos, Effect of moisture and porosity on the thermal conductivity of a conventional refractory concrete, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23** (2003) 745-755.
18. G. S. Campbell, E. M. Huffaker, B. T. Wacker and K. C. Wacker, Use of the Line Heat Source Method to Measure Thermal Resistivity of Insulation and Other Porous Materials, *28th International Thermal Conductivity Conference*, June 2005. New Brunswick, Canada

19. J. S. Cintra, W. N. Santos, Numerical analysis of sample dimensions in hot wire thermal conductivity measurements, *Journal of the European Ceramic Society* **20** (2000) 1871-1875.
20. E. Santoyo, A. Garcia, J.M. Morales, E. Contreras, G. Espinosa-Paredes, Effective thermal conductivity of Mexican geothermal cementing systems in the temperature range from 28°C to 200 °C, *Applied Thermal Engineering* **21** (2001) 1799-1812.
21. G. Espinosa-Paredes, A. Garcia, E. Santoyo, E. Contreras, J.M. Morales Thermal property measurement of Mexican geothermal cementing systems using an experimental technique based on the Jaeger method, *Applied Thermal Engineering* **22** (2002) 279–294.
22. S. Krishnaiah and D.N. Singh, Determination of thermal properties of some supplementary cementing materials used in cement and concrete, *Construction and Building Materials* **20** (2006) 193-198.
23. M. V. B. B. Gangadhara Rao, P. K. Kolay and D. N. Singh, Thermal characteristics of a class F fly ash, *Cement and Concrete Research* **28** (1998) 841-846.

Životopis

Rođen sam 15. srpnja 1976. u Zagrebu. Nakon završetka osnovne škole upisao sam prirodoslovno-matematičku gimnaziju u Gospiću, gdje sam maturirao 1995. godine. Iste godine upisujem Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije.