



Ю К. Л.; Брауэрс Х. Дж. Х., Факультет гражданского строительства, Технический университет Эйндховена, Нидерланды

НОВЕЙШИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ

Yu, Q. L., Brouwers, H. J. H., Building Environment Department, Eindhoven University of Technology, The Netherlands

RECENT RESEARCH DEVELOPMENTS IN CALCIUM SULFATE BASED BUILDING MATERIALS

Аннотация

В настоящей статье представлены результаты последних исследований в области строительных материалов на основе сульфата кальция (таких как гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Изучался процесс гидратации полугидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), а также конечные свойства дигидрата ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ангидрита (CaSO_4). Кроме того, разработаны новые легковесные композиты на основе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Наконец, рассмотрены дополнительные функции материалов на основе $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$, а именно способность очищать воздух.

Ключевые слова: система $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; процесс гидратации; ультразвук; теплоизоляционные свойства; самоуплотняющийся; облегченный композит; очистка воздуха; фотокатализ.

1. Введение

Большинство сульфатов кальция, в зависимости от количества содержания кристаллизационной воды, характеризуется тремя твердыми фазами: дигидрат сульфата кальция (гипс, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), полугидрат сульфата кальция ($\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$), ангидрит (CaSO_4) [1], — каждая из которых широко применяется в качестве строительных материалов. Гипсовый раствор активно использовался уже при строительстве египетских пирамид, по меньшей мере 4000 лет назад [2], и до сих остается одним из самых распространенных материалов наряду с другими минеральными вяжущими, такими как цемент или известь. Полученный из полугидрата гипсокартон, который также называют «сухой штукатуркой», широко используется для отделки внутренних стен или потолков благодаря простоте изготовления, экологичности, высокой огнестойкости, эстетическим качествам, низкой цене и многим другим причинам.

В настоящей статье описывается процесс (де) гидратации материалов на основе сульфата кальция, а также их механические, физические и теплоизоляционные свойства. Кроме того, представлены результаты опытов по созданию нового облегченного композита на основе $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который обладает особыми

Extract

This article addresses recent research developments in calcium sulphate based building materials (such as gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). They are based on an investigation of the hydration process of hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) and the resulting properties of dihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) and anhydrite (CaSO_4). Also the development of new $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ based light-weight composites is presented. Finally, an additional functionality of $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ materials, viz. their air purifying capabilities, is addressed.

Keywords: $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ system; hydration process; ultrasonics; thermal properties; self-compacting; light-weight composite; air purification; photocatalysis.

1. Introduction

Most calcium sulphate systems are characterized by three solid phases, depending on the amount of crystallized water it contains: calcium sulphate dihydrate (gypsum, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), calcium sulphate hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$), anhydrite (CaSO_4) (Wirsching, 2005), which are widely used as building material. Gypsum plaster was used in Egyptian pyramids at least 4000 years ago (Ryan, 1962), and is still extensively used in building along with other cementitious materials such as cement and lime. Gypsum plasterboard, produced from hemihydrate, also called drywall, is widely used for interior walls or ceilings as a result of its ease of fabrication, environmental friendliness, good fire resistance, aesthetics, and low price and so on.

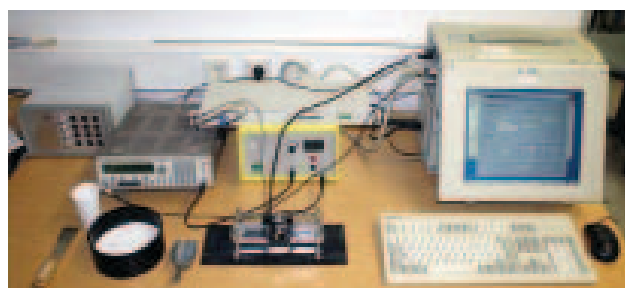


Рис. 1. Система FreshCon для измерения скорости распространения ультразвуковых волн [9]

Fig. 1. The FreshCon system for ultrasonic velocity measurement (Source: [9])

техническими характеристиками. Описывается также неизвестное ранее его функциональное свойство — способность к очистке воздуха.

2. Научные исследования в области $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$

2.1 Гидратация β -полуhydrата

2.1.1 Определение параметров процесса гидратации

Для определения микродефектов и трещин в твердых телах широко применяется ультразвук благодаря свойству ультразвуковой волны изменяться в различных средах. В работе [3] с помощью ультразвука исследовались прочностные показатели и модуль упругости гипса. Метод ультразвука использовался также для изучения процесса гидратации и схватывания бетонной смеси [4, 5, 6, 7].

Во время гидратации β -полуhydrата его микроструктура подвергается непрерывным изменениям в первую очередь из-за растворения полуhydrата, который можно квалифицировать как жидкий раствор; затем происходит образование и выделение дигидрата вследствие его более низкой растворимости, при этом смесь начинает набирать механическую прочность и приобретает свойства однородного упругого твердого материала [8]. Таким образом, с помощью ультразвукового метода можно проводить исследование степени гидратации полуhydrата.

Опыты по измерению степени гидратации полуhydrата с помощью ультразвуковой системы *FreshCon* с успехом проводятся в Университете Штутгарта (см. **рис. 1**) [9]. Более подробную информацию можно найти в работе [10]. Эксперименты по гидратации β -полуhydrата проводились в естественных условиях. Влияние количества воды затворения на процесс гидратации полуhydrата исследовалась при отношении $V/P = 0,65, 0,80$ и $1,25$ (отношение «вода/полуhydrат» по массе). Во время испытания образцы изолировались полимерной пленкой для исключения испарения воды и усадки образца. Принятые сигналы, их частотные спектры, скорость распространения и энергия волн контролировались в интерактивном режиме на протяжении всего процесса.

2.1.2 Результаты определения скорости распространения ультразвуковых волн

Изменение скорости распространения ультразвуковых волн в процессе гидратации при различных отношениях V/P представлено на **рис. 2** [10]. Зависимость изменения скорости ультразвука имеет следующие характерные участки: первый участок кривой указывает на период покоя, который характеризуется постоянным низким значением скорости; на втором участке происходит быстрое увеличение скорости; третий — горизонтальный, что свидетельствует о постоянной величине скорости.

This article addresses calcium sulphate based materials by investigating their (de-)hydration process and their mechanical, physical and thermal properties. Furthermore, the development of an innovative $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ based light-weight composite with special technical features is addressed. Also an innovative functional property, viz. an air purifying ability, is introduced.

2. Research development on $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ systems

2.1 Hydration of β -hemihydrate

2.1.1 Hydration process measurement

Ultrasonic wave technology is widely used to detect microstructure defects, variations and fractures of solids as the ultrasonic waves change in different media. Phani et al. (1986) studied the strength and elastic modulus of gypsum using ultrasonic methods. The ultrasonic sound technology method has also been extensively applied to study the hydration and setting of concrete (Reinhardt and Grosse, 2004; De Belie et al., 2005; Grosse et al., 2006; Robeyst et al., 2008).

During the hydration of β -hemihydrate, the microstructure of the hydrating system experiences a continuous microstructural change due to, firstly, the dissolution of the hemihydrate, which can be considered as slurry; and, secondly, the generation and the precipitation of the dihydrate due to its lower solubility, in which the system starts to acquire mechanical strength and can eventually be treated as a homogeneous elastic solid material (Lewry and Williamson, 1994). Thus, the ultrasonic method could be suitable for the hemihydrate hydration measurement.

The hemihydrate hydration experiments applying the ultrasonic sound method are performed at the University of Stuttgart, using the *FreshCon* system as shown in **Figure 1** (Grosse and Lehmann, 2008). More detailed information can be found in Yu and Brouwers (2011a). The hydration tests of β -hemihydrate are performed under ambient conditions. Different initial water contents, 0.65, 0.80, and 1.25, are used to investigate the influence of the water on the hydration process of the hemihydrate. During the measurement the sample is sealed with a plastic film to avoid water evaporation and shrinkage of the specimen. The received signals, their frequency spectra, wave velocity and energy are monitored online during the whole process.

2.1.2 Ultrasonic velocity results

The measured ultrasonic velocity during the hydration with different w_0/h_0 (water/hemihydrate ratio by mass) is shown in **Figure 2** (Yu and Brouwers, 2011a). The velocity curve of the ultrasonic wave has the following characteristics. The first part is a dormant period, which is distinguished by a constant low velocity value; it is then followed with the second part in which the velocity increases rapidly until finally it reaches a plateau, which is characterized also by a constant value.

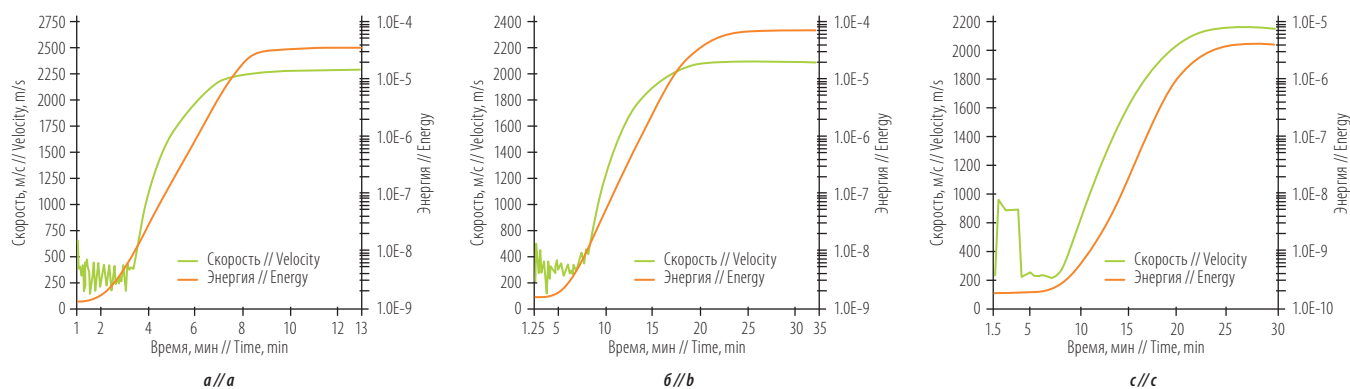


Fig. 2. Ultrasonic velocity during β -hemihydrate hydration: **a** — w_0/h_0 : 0,65; **b** — w_0/h_0 : 0,80; **c** — w_0/h_0 : 1,25 [10]

Рис. 2. Скорость распространения ультразвуковых волн во время гидратации β -полуhydrата: **a** — $V/\Pi = 0,65$; **b** — $V/\Pi = 0,80$; **c** — $V/\Pi = 1,25$ [10]

Постоянное значение скорости в течение первого периода свидетельствует о том, что микроструктура образца остается стабильной, иначе говоря, мы можем рассматривать этот период как время индукции β -полуhydrата в воде. Это было подтверждено исследованиями [11, 8], которые показали, что в течение индукционного периода дигидрат не образуется. В работе [12] при помощи рентгенографического дифракционного анализа было также установлено, что дигидрат образуется лишь спустя определенное время после смешивания полуhydrата с водой. Исследования [13] показали, что содержание свободного Ca^{2+} остается постоянным в течение нескольких минут сразу же после смешивания полуhydrата с водой; это означает, что в первый период очень быстро достигается состояние равновесия. Таким образом, было доказано, что в течение этого периода часть полуhydrата растворяется в воде затворения, а вокруг частиц полуhydrата образуется дигидрат, который еще не выделился из растворной смеси.

После индукционного периода скорость распространения ультразвуковых волн меняется очень быстро, так как происходит изменение влажности гидратируемой смеси и физических свойств материалов [14, 7, 15], что свидетельствует об образовании и выделении дигидрата. В период выделения дигидрата скорость распространения ультразвуковых волн резко возрастает, однако темп роста постепенно снижается, о чем свидетельствует горизонтальный участок кривой, который демонстрирует завершение процесса гидратации.

В работе [16] автор предложил стандартную кривую гидратации полуhydrатов, которая определяет степень гидратации как функцию времени. Хотя на эту зависимость может оказывать влияние большое количество факторов, таких как начальное содержание воды, скорость растворения полуhydrатов, количество частиц и скорость роста дигидратов, количество активных зародышей кристаллов дигидратов, степень растворимости полуhydrата и дигидрата, а также коэффициент формы частиц полуhydrата и дигидрата, мы все равно можем видеть, что кривая скорости распространения ультразвуковых волн обладает сходными с ней параметрами. Это говорит о том, что метод

The constant velocity value in the first period, indicating the microstructure of the hydrating system, remains stable or we can consider this period as the induction time of the β -hemihydrate in water. This is confirmed by Ridge and Surkevigius (1961) and Lewry and Williamson (1994) who reported that there is no production of dihydrate during the induction period of the hemihydrate. Solberg and Hansen (2001) also reported that no dihydrate is produced until a certain period after mixing hemihydrate with water, using X-ray diffraction. Fujii and Kondo (1986) reported that free Ca^{2+} remains constant during the first minutes after mixing hemihydrate with water, which means that during the first period equilibrium is very quickly reached. It is thus demonstrated that during this period a part of the hemihydrate is dissolved in the mixing water and dihydrate is generated around the particles of the hemihydrate, but not yet precipitated from the slurry.

The ultrasonic velocity changes quickly after the induction time due to the change of the void fraction of the hydrating system and the physical properties of the materials in the system (Harker and Temple, 1988; Robeyst et al., 2008; de Korte and Brouwers, 2011), which indicates the generation and precipitation of dihydrate. Although the measured ultrasonic velocity values increase quickly in the precipitation period, the increase rate gradually slows down until finally a plateau is reached, which indicates the ending of the hydration.

Schiller (1974) reported a standard hemihydrate hydration curve, which is a plot of the hydration degree as a function of the time. Although the curve can be influenced by many factors such as the initial water content, the hemihydrate dissolution rate, the number of hemihydrate particles, the dihydrate growth rate, the number of the effective dihydrate nuclei, the solubility of both hemihydrate and dihydrate, and the shape factor of both hemihydrate and dihydrate, still it can be seen that the measured ultrasonic velocity curve has a high level of similarity to it. This indicates that the ultrasonic wave method is suitable for the hemihydrate hydration measurement.

The measured initial setting time of about 4.5 minutes under the condition of the w_0/h_0 of 0.65 is in line with Yu et al. (2009) in which the setting is measured with the

ультразвуковых волн можно использовать для исследования гидратации полугидратов.

В соответствии с исследованиями [17], в ходе которых скорость схватывания смеси измерялась при помощи конуса (EN 13279-2, 2004), время начала схватывания составляет 4,5 мин при соотношении V/P равном 0,65. Это значение сильно отличается от результатов испытаний, в которых скорость схватывания определялась другими методами, в частности методом электрического сопротивления [8]. В этом случае время начала схватывания было значительно больше. Помимо различия методов измерений, этот факт можно также объяснить отличиями в микроструктурах использованных материалов, что свидетельствует о существенном воздействии β -полугидрата на процесс гидратации. Этот вывод был подтвержден в работе [16], в которой автор представил результаты исследования схватывания четырех типов полугидратов и отметил очень разные значения времени начала и конца схватывания при одном и том же отношении V/P .

2.1.3 Анализ тепловыделения

Результаты исследования температуры при гидратации показаны на **рис. 3**. Очевидно, что изменение температуры очень тесно связано с изменением скорости распространения ультразвуковых волн, иными словами, сначала температура остается постоянной, затем повышается до максимального значения и, наконец, понижается.

В первый период, то есть так называемое время индукции, все эксперименты показали стабильную температуру при разных соотношениях V/P . Это было подтверждено исследованием [8], в котором температурные колебания во время гидратации α - и β -полугидратов измерялись при помощи калориметрии. В работе [7], где гидратация цемента также замерялась посредством калориметрии, были зафиксированы схожие тенденции. Исследования [12] показали, что процесс растворения полугидратов представляет собой экзотермическую реакцию, при которой изменение энтальпии, связанной с растворением полугидрата, является очень большим ($-18,0$ кДж/моль). Таким образом, отмечается, что в период индукции количество растворившихся β -полугидратов очень невелико, а вокруг частиц полугидратов образуется малое количество дигидратов, не выделившихся из раствора, что соответствует результатам измерения скорости распространения ультразвуковых волн.

Как показано на **рис. 3**, температура после этого периода стабильно повышается до максимального значения. На **рис. 2** и **3** видно, что время гидратации при разном отношении V/P тесно связано с изменением скорости распространения ультразвуковых волн. Показано, что при различном отношении V/P температура достигает своего максимального значения за одно и то же время, что и скорость распространения ультразвуковых волн. Таким образом, выделение теплоты происходит одновременно с изменением микроструктуры

knife method (EN 13279-2, 2004). The setting time measured using this method in this study is much shorter compared to the value from other methods such as the electrical resistance method (Lewry and Williamson, 1994). Apart from the difference between the measurement methods, this can probably also be explained by the difference between the microstructure of the used materials, which also indicates the used β -hemihydrate has an obvious influence on hydration. This is also confirmed by Schiller (1974) who studied the setting of four different types of hemihydrate and reported a very varied initial and final setting time with the same initial water content.

2.1.3 Heat evolution analysis

The results of the measured temperature changes during the hydration are shown in **Figure 3**. It can be clearly seen that the temperature change is strongly related to the ultrasonic velocity change, i.e. first the temperature remains constant and then it increases to a maximum value and then finally decreases.

During the first period, i.e. the so-called induction time, the temperature remains stable in all the experiments with different water/hemihydrate ratios. This is confirmed by Lewry and Williamson (1994) who measured the temperature change during both α - and β -hemihydrate hydration using calorimetry. Robeyst et al. (2008) also reported a very similar trend in the case of cement hydration measured by calorimetry. Solberg and Hansen (2001) reported that the process of the hemihydrate dissolution is an exothermic reaction, in which the enthalpy change associated with the dissolution of hemihydrate is very large (-18.0 kJ/mol). It is thus again indicated here that during the induction period, the amount of β -hemihydrate that dissolved in the solution is very small and a very small amount of dihydrate is generated around the particles of the hemihydrate but not precipitated from the slurry, which is in line with the measured ultrasonic velocity values.

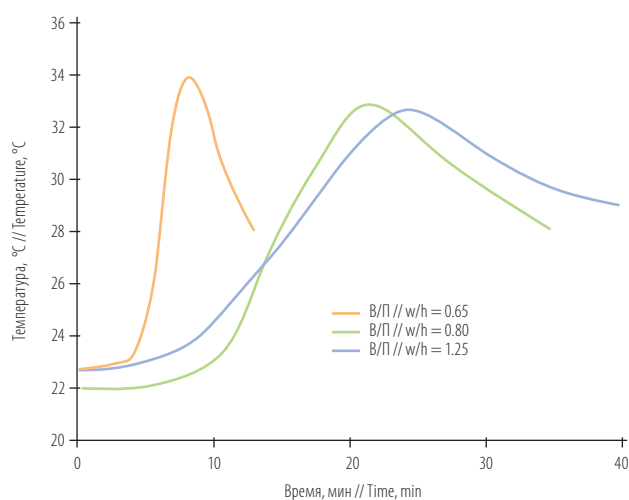


Рис. 3. Тепловыделение во время гидратации

Fig. 3. Heat evolutions during the hydration

гидратирующей системы, что приводит к изменению скорости распространения ультразвуковых волн, в то время как изменение микроструктуры является результатом растворения полугидрата и образования и выделения дигидрата. Это было подтверждено исследованием [8], в ходе которого было зафиксировано 100 % образование дигидрата, и исследованием [16], в котором получили полную гидратацию при достижении максимального значения температуры. Это говорит о том, что измерение температуры можно использовать в качестве методов определения степени гидратации.

2.1.4 Влияние начального содержания воды

Способность β -полугидрата смешиваться с водой зависит от его водопотребности, которое, в свою очередь, варьируется из-за различного расстояния между частицами в структуре. При большем количестве воды расстояние между растворенными ионами увеличивается, что в итоге должно привести к более длительному времени реакции. Это подтверждается результатами измерений методом ультразвука (рис. 2). Результаты показывают, что при более высоком содержании воды затворения время индукции увеличивается. При V/Π , равном 0,65, оно составляет около 1,5 мин, в то время как при V/Π , равном 1,25, — около 7 мин. Как показано на рис. 4, более длительное время индукции при более высоком отношении V/Π также можно объяснить тем, что требуется более длительное время для получения перенасыщения дигидрата. Выявленная зависимость отношения V/Π и времени индукции показана на рис. 4.

Влияние количества воды на период насыщения нашло свое отражение в продолжительности этого периода и изменении скорости. При $V/\Pi = 0,65$ продолжительность этого периода составляет около 7 мин, а конечная скорость равна приблизительно 2500 м/с, в то время как при $V/\Pi = 1,25$ этот период длится около 18 минут, а конечная скорость достигает порядка 2000 м/с. Продолжительность периода выделения ясно свидетельствует о том, что количество воды существенно влияет на процесс гидратации полугидрата. Результат конечного времени гидратации показан на рис. 4. Таким образом, содержание воды при более низком соотношении V/Π оказывает значительное влияние на сроки схватывания гидратирующей системы, что было подтверждено в работе [16]: автор получил такой же уровень отношения V/Π и времени схватывания. Вместе с тем этот результат противоречит данным [12], которые утверждают, что гидратация β -полугидрата не зависит от содержания воды в пределах V/Π от 0,5 до 1,5.

2.2 Теплоизоляционные свойства материалов на основе CaSO_4

Гипс широко используется в качестве промышленного материала, так как среди прочих преимуществ он обладает свойством быстро терять химически связанную воду при повышенных температурах. Для изучения поведения какого-либо материала при

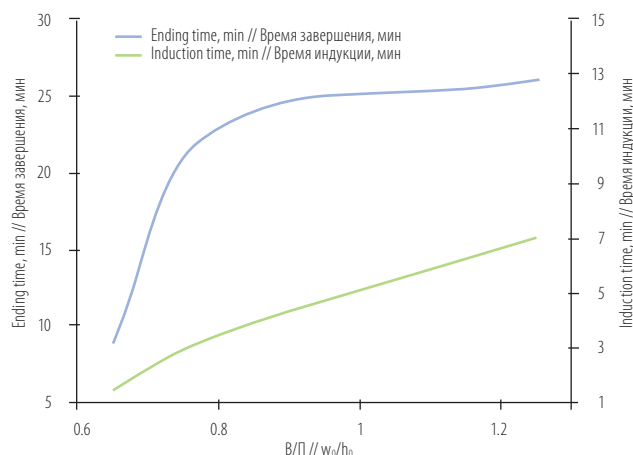


Рис. 4. Анализ процесса гидратации
Fig. 4. Analysis of the hydration process

The temperature then increases steadily until finally reaching a maximum value, as shown in Figure 3. The periods, as demonstrated by Figures 2 and 3 in three cases with different initial water contents, are also strongly linked to the ultrasonic velocity variation. It is shown that under different initial water contents the temperature reaches its maximum value at different times, which correspond to the time when the ultrasonic velocity reaches the maximum value. Hence, it can be seen that the heat release is synchronized as the microstructure change of the hydrating system which is represented by the change of the ultrasonic velocity, whereas the microstructure change is the result of the consumption of the hemihydrate and the generation and precipitation of the dihydrate. This is confirmed by Lewry and Williamson (1994) who reported a 100 % dihydrate formation, and Schiller (1974) who reported a full hydration (full consumption of hemihydrate) when the temperature reached the maximum value. This shows that the temperature change can be used as a suitable means to determine the hydration degree.

2.1.4 Effect of initial water content

The workability of the β -hemihydrate mixing with water changes when the water content is varied, as a result of the different distance between the particles in the system. The distance between the dissolved ions also becomes larger when the water content is higher, which in turn should result in a longer reaction time. This is confirmed by the results measured with the ultrasonic wave method shown in Figure 2. The results show the induction time becomes longer with an increase of the amount of water. The induction time is about 1.5 minutes with the w_0/h_0 of 0.65 while around 7 minutes when the w_0/h_0 increases to 1.25. The longer induction time with the higher w_0/h_0 as shown in Figure 4 can also be explained by the circumstance that the dihydrate needs a greater amount of time to be super saturated. The relation between the water content and induction time found is shown in Figure 4.

The influence of the water content on the period of precipitation is reflected in the period duration and the

тепловых нагрузках, например, теплопроводность при пожаре, большое значение имеет понимание его теплофизических свойств. Имеющаяся литература [18–25] описывает целый ряд теплофизических свойств, таких как энтальпия, теплопроводность и удельная теплоемкость. Таким образом, в рамках настоящего исследования для изучения теплофизических характеристик системы $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ был выполнен ряд экспериментов.

2.2.1 Удельная теплоемкость

На **рис. 5** показаны результаты измерений методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидрата), которые были получены на испытательном оборудовании для термогравиметрических исследований и дифференциальной сканирующей калориметрии (STS 449 F1 Jupiter@). Энергия, необходимая для протекания реакции дегидратации, то есть выделения химически связанной воды [26] (общая площадь поверхности, находящаяся под пиком кривой), рассчитывалась при помощи системы ДСК: количество энергии составило 500 кДж/кг и 515 кДж/кг при скорости нагрева 20 °С/мин и 5 °С/мин соответственно. Эти результаты соответствуют выводам, сделанным в работах [18, 24], авторы которых получили значения 500 кДж/кг и 450 кДж/кг соответственно. Вместе с тем, следует отметить спорность этих выводов, поскольку исследуемый нами гипс обладает другой степенью чистоты ~96,9 против 69,5 % и 81 % в работах [18] и [24] соответственно. Согласно же [18], энергия рассчитывалась только на основании состава. Все это говорит о том, что количество необходимой для дегидратации энергии зависит не только от состава, то есть чистоты гипса, но и от его микроструктуры.

В настоящем исследовании рассматривается также влияние скорости нагрева на реакцию дегидратации (**рис. 5**). При разной скорости нагрева для протекания реакции требуется одинаковое количество энергии. Это означает, что необходимое для дегидратации количество тепла не зависит от скорости нагрева. Тем не менее, в работе [24] был сделан другой вывод: авторы выявили два четко различимых пика при более низкой скорости нагрева — 5 °С/мин. Как видно на **рис. 5**, эти пики одинаковы и при другой скорости нагрева. Разница заключается в том, что пиковые значения фиксируются в разное время при разной скорости нагрева, что соответствует выводам [18].

Объемная теплоемкость гипсокартона измерялась при помощи промышленного анализатора теплопроводности — ISOMET 2104 (**табл. 1**). Очевидно, что при разной массе образцов расчеты показали идентичную удельную теплоемкость, что также подтверждает обоснованность измерения объемной удельной теплоемкости. Рассчитанная нами удельная теплоемкость гипса (в среднем 1355 Дж/(кг · К)) оказалась выше, чем в [18], где приводится цифра 950 Дж/(кг · К), полученная в условиях комнатной температуры. Это может быть обусловлено отличиями в составе и микроструктуре двух использованных материалов.

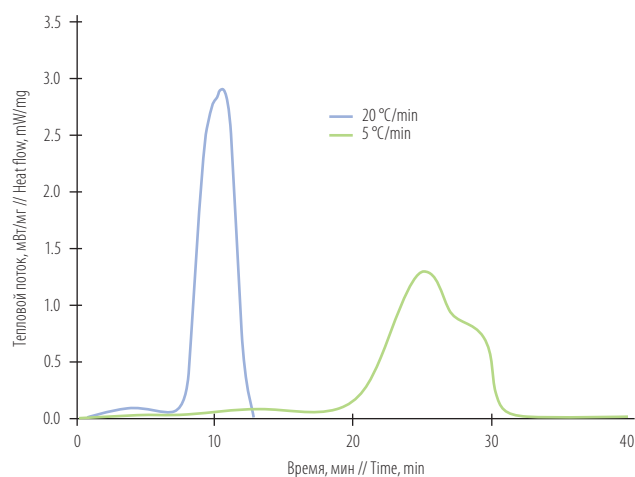


Рис. 5. Результат исследований гипсокартона методом ДСК
Fig. 5. The DSC result of the gypsum boards

velocity variation. With a w_0/h_0 of 0.65, the duration of this period is around 7 minutes in all, and the final velocity reaches around 2500 m/s, while with a w_0/h_0 of 1.25 the duration of this period is about 18 minutes and the final velocity reaches about 2000 m/s. The duration of the precipitation period indicates clearly that the water content influences greatly the hydration process of the hemihydrate. The result of the ending time of the hydration is shown in **Figure 4**. Results indicate that water content at a lower w_0/h_0 has a dominant influence on the final setting of the hydrating system. This finding is confirmed by Schiller (1974) who reported a similar trend in the relation between the water ratio and the setting time. This finding is in contrast, however, to Solberg and Hansen (2001), who reported that the hydration of β -hemihydrate is independent of the water content within the w_0/h_0 range of 0.5 to 1.5.

2.2 Thermal properties of CaSO_4 based materials

Gypsum is widely used as an industrial material because it has among others the thermal characteristic of readily losing its chemically combined water at elevated temperatures. To study the thermal behavior of one material such as heat transfer during a fire, obviously an understanding of its thermal physical properties is of vital importance. However, the available literature (Mehaffey et al., 1994; Andersson and Jansson, 1987; Thomas, 2002; Sultan, 1996; Ang and Wang, 2004; Manzello et al., 2007; Ghazi Wakili et al., 2007; Ghazi Wakili and Hugi, 2008) demonstrates a wide variation in thermal properties such as enthalpy, thermal conductivity and specific heat capacity. Hence, experiments were performed to study the thermal physical properties of the $\text{CaSO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system in the present study.

2.2.1 Specific heat capacity

Figure 5 shows the measured DSC results of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (dihydrate), measured by simultaneously used TGA-DSC test equipment (STS 449 F1 Jupiter@). The energy needed for the dehydration reaction, which is to

Объемная удельная теплоемкость гипсокартона снизилась после реакции дегидратации (табл. 1). Была рассчитана удельная теплоемкость на основании массы дегидрированной системы, при этом средний результат был равен 787 Дж/(кг · К). Более низкое значение теплоемкости дегидрированной системы по сравнению с гипсокартоном также говорит о снижении прочности сцепления между кристаллами ангидрида, что подтверждает и анализ микроструктуры, представленный в предыдущем разделе.

2.2.2 Теплопроводность

Теплопроводность материала зависит от его плотности и состава, что, в частности, было подтверждено работой [27]. Тем не менее, большая часть существующих исследований [18–25] посвящена лишь одному-двум типам промышленного гипсокартона и при этом не содержит информации о составе и влиянии влажности на его теплопроводность. Мы проанализировали теплопроводность гипсокартона при помощи уже упомянутого анализатора теплопередачи (ISOMET 2104). Исследовалось влияние расхода воды затвердения, а также эффекта дегидратации.

Уровень теплопроводности гипсокартона с разными соотношениями В/П приведен в табл. 1. Очевидно, что теплопроводность гипсокартона зависит от его плотности или пористости. Уровень теплопроводности возрастает при увеличении плотности. В работе [28] было предложено выражение для описания взаимосвязи между теплопроводностью и пористостью с учетом формы частиц:

$$\lambda_c = \lambda_f(1 - \sqrt{1 - \varphi_v}) + \lambda_f \sqrt{1 - \varphi_v} \cdot A \quad (1)$$

Где

$$A = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k-1}{k} \ln \left(\frac{k}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right), N = 1 - \frac{B}{k}; \quad (2)$$

$$B = C \left(\frac{1 - \varphi_v}{\varphi_v} \right)^{10/9}, k = \frac{\lambda_c}{\lambda_f}$$

Таблица 1. Результаты измерений теплофизических свойств гипсокартона (плотности, объемной теплоемкости и теплопроводности)
Table 1. The measured thermal physical properties of gypsum boards (density, volumetric heat capacity and thermal conductivity)

Соотношение, В/П // Mix, w _o /h _o	Плотность, г/см ³ // Density, g/cm ³		Объемная теплоемкость, Дж/(м ³ · К) // Volumetric heat capacity, J/(m ³ · K)		Теплопроводность, Вт/(м · К) // Thermal conductivity, W/(m · K)	
	Комнатная температура // Room temperature	После дегидратации // After dehydration	Комнатная температура // Room temperature	После дегидратации // After dehydration	Комнатная температура // Room temperature	После дегидратации // After dehydration
0.65	1.112	0.895	1.54 × 10 ⁶	0.72 × 10 ⁶	0.359	0.159
0.7	1.084	0.872	1.50 × 10 ⁶	0.68 × 10 ⁶	0.346	0.138
0.85	0.956	0.768	1.20 × 10 ⁶	0.59 × 10 ⁶	0.276	0.111
1.0	0.845	0.678	0.96 × 10 ⁶	0.54 × 10 ⁶	0.238	0.106

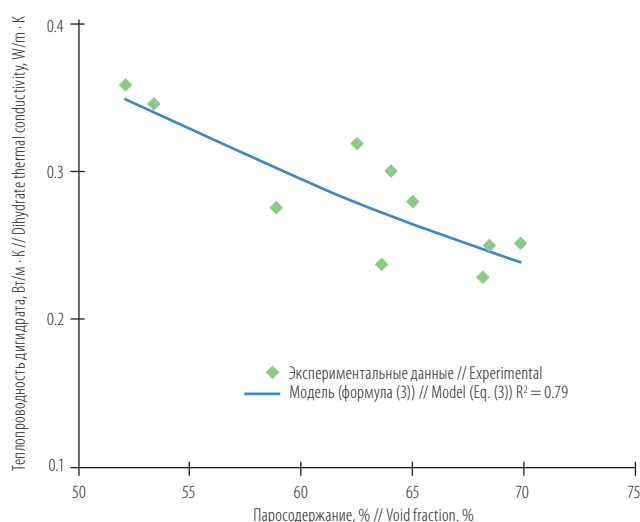


Рис. 6. Теплопроводность гипсокартона (расчеты по модели в сравнении с экспериментальными данными сделаны на основании собственных тестов и более ранних исследований: [18, 21, 24, 25])
Fig. 6. The thermal conductivity of gypsum boards (model predictions versus experimental data, from own tests and refs.: [18, 21, 24, 25])

say the release of the chemically combined water (Yu and Brouwers, 2011b), the integrated surface area underneath the peak, is calculated by the DSC system, yielding 500 kJ/kg under a heating rate of 20 °C/min and 515 kJ/kg under the heating rate of 5 °C/min, respectively. These values are in line with Mehaffey et al. (1994) and Ghazi Wakili et al. (2007), who reported a value of 500 kJ/kg and 450 kJ/kg, respectively. However, this is questionable, since the investigated gypsum in the present study has a quite different purity (~96.9) (69.5 % and 81 % in Mehaffey et al. (1994) and Ghazi Wakili et al. (2007), respectively), whereas according to Mehaffey et al. (1994) the energy is only calculated based on the composition. This finding indicates that the energy needed for the dehydration is related not only to the composition — i.e. the purity of the gypsum — but also strongly to the microstructure.

The present study also addresses the influence of the heating rate on the dehydration reaction, as shown in Figure 5. The energy needed with different heating rates is in line with each other. This means that the heat needed

Таблица 2. Плотность и теплопроводность до и после дегидрирования. Физические свойства и рассчитанное начальное соотношение В/П для гипсокартона по данным [18, 21, 24, 25]

Table 2. Density and thermal conductivity before and after dehydration. Physical properties and computed initial w₀/h₀ of gypsum boards from Refs. [18, 21, 24, 25]

Плотность, г/см ³ // Density, g/cm ³		Начальное соотношение В/П // Initial w ₀ /h ₀ *	Теплопроводность, Вт/(м·К) // Thermal conductivity, W/(m·K)		Ссылки // References
Комнатная температура // Room temperature	После дегидратации // After dehydration		Комнатная температура // Room temperature	После дегидратации // After dehydration	
0.810	0.673	1.08	0.280	0.140	[24]
0.732	0.600	1.24	0.250	0.113	[18]
0.698	0.576	1.32	0.250	0.120	[21]
0.835	0.726	1.04	0.300	0.140	[24]
0.740	0.622	1.22	0.230	0.100	[24]
0.870	0.692	0.98	0.320	0.090	[24]

* Соотношение В/П рассчитывается по модели, представленной в работах [31, 10] // Here the w₀/h₀ is calculated from a model presented in [31, 10]

В данном случае φv является объемной долей пор, параметр C представляет собой коэффициент формы частиц [28], λ_s и λ_f — теплопроводность твердых и жидких фаз (жидкостью может быть как вода, так и воздух) соответственно.

Модель, описанная в [28], предполагает, что система состоит из двух фаз, но обычно гипсокартон поглощает небольшое количество несвязанной воды из окружающей среды во время хранения, что существенно влияет на теплопроводность [29, 27]. В работе [30] предложена формула для пористой среды, заполненной смесью из двух жидкостей (в нашем случае это воздух и несвязанная влага):

$$\lambda_e = \lambda_{e,a} + \sqrt{S} \cdot (\lambda_{e,w} - \lambda_{e,a}) \quad (3)$$

Где S — водонасыщение, то есть объемная доля пустот, заполненных водой, а λ_e , λ_a и λ_w рассчитываются по формулам (1) и (2), учитывая значения теплопроводности воздуха и воды соответственно.

Таким образом, исследование влияния влагосодержания на теплопроводность производится с учетом того, что система состоит из трех фаз — твердой фазы, воды и воздуха, а также с учетом влияния коэффициента формы частиц. Это можно осуществить путем комбинирования двух моделей, предложенных в [28] и [30]. В условиях окружающей среды влажность обычно составляет 3 % (S в уравнении (3)); это значение используется в текущих расчетах, поскольку известно, что в среднем (при разных показателях влагосодержания) во время охлаждения/хранения гипсокартон поглощает до 1,5 % воды от своей массы [27]. При включении уравнений (1) и (2) в уравнение (3) параметры (λ_s и C) были получены путем определения оптимальных данных с помощью инструмента «Решатель» программы *Microsoft Excel* и полученных экспериментальных данных (табл. 1 и 2), в конечном итоге были получены значения 1,55 Вт/(м · К) (λ_s) и 2,75 (C) для гипса соответственно. Результаты приведены в табл. 3. Данное значение теплопроводности дигидрата соответствует выводам, к которым пришли [Horai and Simmons, 1969], получив цифру 1,26 Вт/(м · К). Значение форм-фактора гипса соответствует заключениям [28]: значение форм-фактора для цилиндра и труб равно 2,50.

for the dehydration is independent of the employed heating rate. However, it differs from Ghazi Wakili et al. (2007) who reported that two clearly distinguishable peaks were found when applying a lower heating rate of 5 °C/min. The peaks are similar under different heating rates, as shown in Figure 5. The difference is that the peak values vary under different heating rates, which is in line with those of Mehaffey et al. (1994).

Here, the volumetric heat capacity of gypsum board was measured with a commercial heat transfer analyzer (ISOMET 2104), as listed in Table 1. It is clear that the calculated specific heats, based on the different sample masses, are in line with each other, which also confirms the validity of the volumetric specific capacity measurement. The calculated specific heat of gypsum here (1355 J/(kg · K) on average) is higher than that of Mehaffey et al. (1994), who reported a value of 950 J/(kg · K) at room temperature. This might be caused by the difference of the composition and the microstructure between the two applied materials.

The volumetric specific capacity of the gypsum boards decreased after the dehydration reaction, as shown in Table 1. The specific heat capacity based on mass of the dehydrated system is calculated, yielding 787 J/(kg · K) on average. The lower value of the heat capacity of the dehydrated system compared with the gypsum board also indicates the reduction of the bonding between the anhydrite crystals, which also confirms the microstructure analysis in the previous section.

2.2.2 Thermal conductivity

The thermal conductivity of a material is related to its density and composition, which has been investigated, for example, by De Korte and Brouwers (2010). However, it can be seen that most of the available literature (Mehaffey et al., 1994; Andersson and Jansson, 1987; Thomas, 2002; Sultan, 1996; Ang and Wang, 2004; Manzello et al., 2007; Ghazi Wakili et al., 2007; Ghazi Wakili and Hugi, 2008) only studied one or two types of commercially available gypsum plasterboards without providing composition information, and the effect of water content on the thermal conductivity of gypsum board has not as yet been reported. The thermal conductivity of the gypsum board is analyzed

Помимо всего прочего, теплопроводность рассчитывается по модели, куда подставляются оптимизированные параметры (C и λ_s) и экспериментальные данные (табл. 1 и 2); на рис. 6 это функция паросодержания. Высокая степень соответствия данных, рассчитанных по модели, и результатов экспериментов подтверждает ее эффективность. Следует особо отметить, что во всех предыдущих исследованиях [18, 21, 24, 25] состав гипсокартона был различным. Это объясняет разницу в полученных результатах и некоторые отличия в значениях теплопроводности. Однако в настоящей модели, ввиду ограниченности опубликованной информации [18, 21, 24, 25], состав гипса не принимается в расчет.

Как уже упоминалось в предыдущем разделе, используемый здесь анализатор теплопроводности можно эксплуатировать только при температуре до 40 °С; в связи с этим значение теплопроводности, полученное нами при более высокой температуре, показывает только изменение микроструктуры под воздействием реакции дегидратации дигидрата. Ранее отмечалось, что в дегидрированной системе остается неизменным только содержание CaSO_4 (ангидрита), паросодержание же изменилось, что объясняет отклонения в результатах измерения теплопроводности. Как можно видеть из табл. 1, при одинаковых показателях паросодержания теплопроводность гипса и дегидрированной системы значительно отличается. Это говорит о том, что такие факторы, как разная теплопроводность и форма частиц обоих твердых веществ, имеют очень большое значение.

Параметры (λ_s , C , и S) в формулах (1) и (2) для дегидрированной системы также были выявлены путем определения оптимальных данных посредством инструмента «Решатель» программы *Microsoft Excel* и экспериментальных данных (табл. 1 и 2); для ангидрита были получены следующие значения: 0,9 Вт/(м · К) (λ_s), 1,3 (C) и 1 % (S). Данное значение коэффициента формы ангидрита соответствует данным, приведенным в работе [28], где значение коэффициента формы для диспергированных частиц соответствует 1,40. Эти результаты также были подтверждены анализом системы дигидрата, проведенным посредством растрового электронного микроскопа [26]. Что касается нашего исследования, то сначала гипсокартон нагревался, с тем чтобы процесс дегидратации осуществился полностью, а затем охлаждался в условиях окружающей среды до комнатной температуры. При этом гипсокартон впитывает очень малое количество влаги, что в данном случае подтверждается низким значением влажности. Полученное таким образом значение теплопроводности можно понимать как теплопроводность чистого/

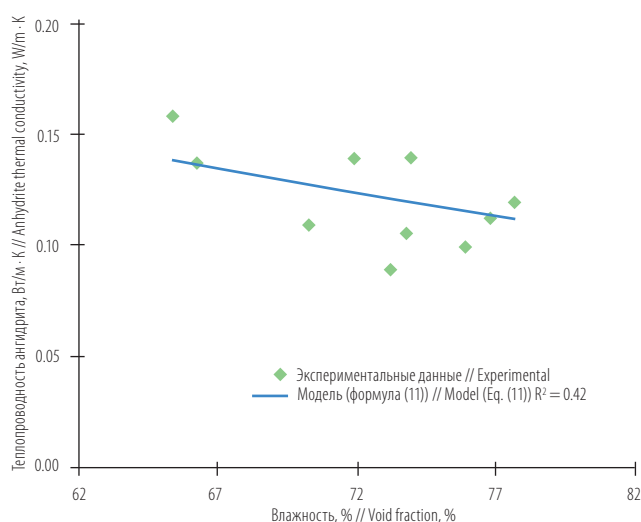


Рис. 7. Теплопроводность дегидрированного гипсокартона (результаты, рассчитанные по модели в сравнении с экспериментальными данными (на основании проведенных нами тестов и более ранних исследований [18, 21, 24, 25])

Fig. 7. The thermal conductivity of dehydrated gypsum boards (model predictions versus experimental data (from own tests and refs. [18, 21, 24, 25])

here employing the heat transfer analyzer (ISOMET 2104) mentioned above. The water content as well as the effect of dehydration is investigated.

The measured thermal conductivity of the investigated gypsum board, prepared with different w_0/h_0 , is listed in Table 1. It can be seen that the thermal conductivity is strongly related to the density or the porosity of the gypsum board. The thermal conductivity increases with an increase of the density. Zehner and Schlunder (1970) proposed an expression to describe the relation between the thermal conductivity and the porosity with the consideration of the particle shape as follows:

$$\lambda_c = \lambda_f(1 - \sqrt{1 - \varphi_v}) + \lambda_s \sqrt{1 - \varphi_v} \cdot A \tag{1}$$

Where

$$A = \frac{2}{N} \left(\frac{B}{N^2} \frac{k-1}{k} \ln \left(\frac{k}{B} \right) - \frac{B+1}{2} - \frac{B-1}{N} \right), N = 1 - \frac{B}{k}; \tag{2}$$

$$B = C \left(\frac{1 - \varphi_v}{\varphi_v} \right)^{10/9}, k = \frac{\lambda_s}{\lambda_f}$$

Here φ_v is the volume fraction of the voids, the parameter C is the shape factor (Zehner and Schlunder, 1970), λ_s and λ_f are the thermal conductivity of the solid and the fluid (here the fluid can be either water or air), respectively.

Таблица 3. Полученные теплофизические характеристики непористого гипса и непористого ангидрита

Table 3. The derived thermal physical properties of nonporous gypsum and nonporous anhydrite

Вещество // Substance	Условия // Conditions	Теплопроводность Вт/(м · К) // Thermal conductivity, W/(m·K)	Коэффициент формы частиц (C) // Particle shape factor (C)	
			Рассчитанный // Computed	Ссылка* // Ref*
Ангидрит // Anhydrite	Непористый // Nonporous	0.90	1.30	1.40
Дигидрат // Dihydrate	Непористый // Nonporous	1.55	2.75	2.50

* [28]

непористого ангидрита. Впрочем, для подтверждения этого необходимы дополнительные исследования. На **рис. 7** представлены значения теплопроводности, которые были рассчитаны на основании модели путем подстановки оптимизированных параметров (C , λ_s , и S) и экспериментальных данных. Высокая степень соответствия между данными, рассчитанными по модели, и результатами экспериментов доказывает эффективность такого подхода. ◀

Продолжение следует в № 2 (24) 2012

Литература // References

1. Wirsching F. Calcium Sulfate. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Weinheim, 2005.
2. Ryan J.V. Study of gypsum plasters exposed to fire // Journal of Research of the National Bureau of Standards — C. Engineering and Instrumentation. 1962. N 66c. P. 373–387.
3. Phani K.K., Niyogi S.K., Maitra A.K., Roychaudhury M. Strength and elastic modulus of a porous brittle solid: an acousto-ultrasonic study // Journal of Materials Science. 1986. N 21. P. 4335–4341.
4. Reinhardt H.W., Grosse C.U. Continuous monitoring of setting and hardening of mortar and concrete // Construction and Building Materials. 2004. N 18. P. 145–154.
5. De Belie N., Grosse C.U., Kurz J. Reinhardt H.W. (). Ultrasound monitoring of the influence of difference accelerating admixtures and cement types for shotcrete on setting and hardening behaviour // Cement and Concrete Research. 2005. N 35. P. 2087–2094.
6. Grosse C.U., Reinhardt H.W., Kruger M. Beutel R. Ultrasonic through-transmission techniques for quality control of concrete during setting and hardening // Reinhardt H.W. Advanced Testing of Fresh Cementitious Materials. Stuttgart, 2006. P. 83–93.
7. Robeyst N., Gruyaert E., Grosse C.U., De Belie N. Monitoring the setting of concrete containing blast-furnace slag by measuring the ultrasonic p-wave velocity // Cement and Concrete Research 2008. N 38. P. 1169–1176.
8. Lewry AJ, Williamson J. The Setting of gypsum plaster part 2 the development of microstructure and strength // J Mater Sci. 1994. N 29. P. 5524–5528.
9. Grosse C.U., Lehmann F. Ultrasound measurements of hydrating of hemihydrates. Universitat Stuttgart, personal communication, 2008.
10. Yu Q.L., Brouwers H.J.H. (a). Microstructure and mechanical properties of β -hemihydrate produced gypsum: an insight from its hydration process // Construction and Building Materials. 2011. N 25. P. 3149–3157.
11. Ridge M.J., Surkevicus H. (). Hydration of calcium sulphate hemihydrate I. kinetics of the reaction // Journal of Applied Chemistry. 1961. N 12. P. 246–252.
12. Solberg C., Hansen S. Dissolution of $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ and precipitation of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: A kinetic study by synchrotron X-ray powder diffraction // Cement and Concrete Research. 2001. N 31. P. 641–646.

The model from Zehner and Schlunder (1970) envisaged the system as being composed of two phases, but normally, gypsum boards absorb a little amount of free water from the ambient conditions during storage, which influences the thermal conductivity significantly (Neville, 1995; De Korte and Brouwers, 2010). Somerton et al. (1974) proposed an expression that is for a porous medium filled by a mixture of two fluids (in the present study, i.e. air and free moisture) as follows:

$$\lambda_e = \lambda_{e,a} + \sqrt{s} \cdot (\lambda_{e,w} - \lambda_{e,a}) \quad (3)$$

In which s is the water saturation, i.e. the void volume fraction filled with water and λ_e , a and λ_e , w is computed from Eqs. (1) and (2), using the thermal conductivity value of air and water, respectively.

Hence, the effect of the void fraction on the thermal conductivity is investigated considering the system is composed of three-phases, i.e. solids, water and air, as well as the effect of the particle shape factor. This is processed by combining the two models from Zehner and Schlunder (1970) and Somerton et al. (1974). At ambient conditions, a water saturation of 3 % (i.e. s in Eq. (3)), is used here since it is found that on average (with different void fractions) a water content of 1.5 % by mass of the gypsum board is adsorbed during the cooling/storage time (De Korte and Brouwers, 2010). Incorporating Eqs. (1) and (2) into Eq. (3), the parameters (λ_s , and C) were obtained by optimization employing the “Solver” tool from Microsoft Excel and the experimental data (Tables 1 and 2), yielding 1.55 W/(m · K) (λ_s) and 2.75 (C) for gypsum, respectively. The results are listed in Table 3. The derived thermal conductivity value for dihydrate is in line with that of Horai and Simmons (1969) who presented a value of 1.26 W/(m · K). The obtained value for the shape factor of gypsum is in line with that of Zehner and Schlunder (1970) who reported a shape factor value of 2.50 for cylinder and tubes.

Next, the thermal conductivity is calculated from the model by substituting the optimized parameters (C and λ_s) and the experimental data (Tables 1 and 2) is shown in Figure 6 as a function of void fraction. The good agreement between the model predictions and experimental data indicates the validity of the model. One point that should be noted here is that the composition of the gypsum boards (Mehaffey et al., 1994; Sultan, 1996; Ghazi Wakili et al., 2007; Ghazi Wakili and Hugi, 2008) varies, which is also the reason, apart from the measurement difference, that the thermal conductivity varies from each other somehow. But in this model, due to the limited information from the literature (Mehaffey et al., 1994; Sultan, 1996; Ghazi Wakili et al., 2007; Ghazi Wakili and Hugi, 2008), the influence of the composition is not considered.

As was explained in the previous section, the applied heat transfer analyzer here can only be operated under 40 °C; for that reason, the thermal conductivity measured in the present study at elevated temperature only represents the microstructure change because of the dehydration reaction of dihydrate. As stated earlier, in the dehydrated system only CaSO_4 (anhydrite) is available and the void fraction has also changed, which explains the variation of

13. Fujii K., Kondo W. Kinetics of hydration of calcium sulphate hemihydrates // *Journal of Chemical Society. Dalton Transactions*. 1986. P. 729–731.
14. Harker A.H., Temple J.A.G. Velocity and attenuation of ultrasound in suspensions of particles in fluids // *J Phys D Appl Phys*. 1988. N 21. P. 1576–1588.
15. De Korte A.C.J., Brouwers H.J.H. Ultrasonic sound speed analysis of hydrating calcium sulphate hemihydrate // *Journal of Materials Science*. 2011. N 46. P. 7228–7239.
16. Schiller K. The course of hydration: its practical importance and theoretical interpretation // *Journal Applied Chemistry Biotechnology*. 1974. N 24. P. 379–385.
17. Yu Q.L., Brouwers H.J.H., Ballari M.M. Experimental study and modelling of the photocatalytic oxidation of NO in indoor conditions. In proceedings of the 3rd international symposium on nanotechnology in construction. Springer-Verlag, Berlin; Heidelberg, 2009. P. 389–394.
18. Mehaffey J.R., Cuerrier P., Carisse G. A model for predicting heat transfer through gypsum-board/wood-stud walls exposed to fire // *Fire and Materials*. 1994. N 18. P. 297–305.
19. Andersson L., Jansson B. Analytical fire design with gypsum — a theoretical and experimental study. Lund: Institute of Fire Safety Design, 1987.
20. Thomas, G. Thermal properties of gypsum plasterboard at high temperatures // *Fire and Materials*. 2002. N 26. P. 37–45.
21. Sultan M.A. A model for predicting heat transfer through noninsulated unloaded steel stud gypsum board wall assemblies exposed to fire // *Fire Technology*. 1996. P. 239–259.
22. Ang C.N., Wang Y.C. The effect of water movement on specific heat of gypsum plasterboard in heat transfer analysis under natural fire exposure // *Construction and Building Materials*. 2004. N 18. P. 505–515.
23. Manzello S.L., Gann R.G., Kukuck S.R., Lenhart D.B. Influence of gypsum board type (X or C) on real fire performance of partition assemblies // *Fire and Materials*. 2007. N 31. P. 425–442.
24. Ghazi Wakili K., Hugi E., Wullschlegler L., Frank Th. (). Gypsum board in fire — modeling and experimental validation // *Journal of Fire Sciences*. 2007. N 25. P. 267–282. DOI: 10.1177/0734904107072883.
25. Ghazi Wakili K., Hugi E. (). Four types of gypsum plaster boards and their thermophysical properties under fire condition // *Journal of Fire Sciences*. 2008. N 27. P. 27–43.
26. Yu Q.L., Brouwers H.J.H. Thermal properties and microstructure of gypsum board and its dehydration products: a theoretical and experimental investigation // Accepted by *Fire and Materials*, DOI: [10.1002/fam.1117](https://doi.org/10.1002/fam.1117). 2011.
27. De Korte A.C.J., Brouwers H.J.H. Calculation of thermal conductivity of gypsum plasterboards at ambient and elevated temperature // *Fire and Materials*. 2010. N 34. P. 55–75.
28. Zehner P., Schlunder E.U. (). Thermal conductivity of granular materials at moderate temperatures //

the measured thermal conductivity. As one can see from **Table 1**, in the case of the same void fraction, the thermal conductivity of gypsum and the dehydrated system is very different, which indicates the effects of the different thermal conductivities and particle shapes of both solids.

The parameters (λ_s , C , and s) in Eqs. (1) and (2) for the dehydrated system were again obtained by optimization employing the “Solver” tool from Microsoft Excel and the experimental data (**Tables 1** and **2**), yielding 0.9 W/(m · K) (λ_s), 1.3 (C) and 1 % (s), respectively, for anhydrite. The obtained value for the shape factor of anhydrite is in line with that of Zehner and Schlunder (1970) who reported a shape factor value of 1.40 for broken particles. This is also confirmed by the SEM analysis of the dihydrate system (Yu and Brouwers, 2011b). In the present study, first the gypsum boards were always heated for a full dehydration and then cooled down at ambient conditions to room temperature. A very small amount of moisture is absorbed into the gypsum boards again, which is confirmed by the small derived value of water saturation here. The derived thermal conductivity here can be understood as the thermal conductivity of pure/nonporous anhydrite. However, further research is still necessary to prove this because this is still not confirmed in literature. Finally, the thermal conductivity calculated from the model by substituting the optimized parameters (C , λ_s , and s) and the experimental data is shown in **Figure 7**. The good agreement between the model predictions and experimental data confirms the validity of the approach employed. ◀

To be continued in the issue #2 (24) 2012

- Chemie Ingenieur Technik. 1970. N 42 (14). P. 933–941.
29. Neville A.M. Properties of concrete. Fourth edition. Pearson Prentice Hall, 1995.
30. Somerton W.H., Chu S.L., Keese J.A. (). Thermal behavior of unconsolidated oil sands // *Society of Petroleum Engineers of AIME Journal*. 1974. N 14. P. 513–521.
31. Brouwers H.J.H. A hydration model of Portland cement using the work of Powers and Brownard. Eindhoven University of Technology & Portland Cement Association, 2011. Available on: www.cement.org.

