

# Pomiar przewodnictwa cieplnego proszków techniką DSC

Pere Roura, Daniel Sánchez-Rodríguez, Joan Pere López-Olmedo, Jordi Farjas\*

Pierwsze pomiary przewodnictwa cieplnego proszków [1] pokazały, że mogą być one ciekawą alternatywą dla systemów próżniowych, stosowanych w celu uzyskania dobrej izolacji termicznej. Obecnie proszki z różnych materiałów (ceramiczne lub polimerowe) używane są w pakowaniu lub izolacji budynków. Z drugiej strony, niskie przewodnictwo cieplne proszków pociąga za sobą poważne ryzyko podczas produkcji i manipulowania proszkami energetycznymi, przeznaczonymi do produktów pirotechnicznych lub wybuchowych. Wiedza o ich przewodnictwie cieplnym jest więc kluczowa dla unikania samoistnego zapłonu.

## Wprowadzenie

Wiele procesów przemysłowych (ceramiczny, metalurgia proszkowa, spożywczy, itd.) wykorzystuje ogrzewanie lub chłodzenie proszków. Opracowaliśmy nową metodę pomiaru przewodnictwa cieplnego,  $\kappa$ , proszków przy użyciu DSC z pomiarem strumienia ciepła. Pomiar  $\kappa$  wykonywany jest w określonych wartościach temperatury, które odpowiadają wartościom temperatury topnienia wybranych, czystych metali referencyjnych. Nasze wyniki wskazują, że  $\kappa$  może być wyznaczone ze słupkiem błędu +/-10%. Obecnie dostępnych jest kilka metod pomiaru przewodnictwa cieplnego,  $\kappa$ , cienkich, stałych płyt przy wykorzystaniu DSC [2, 3, 4]. Metoda Camiranda [3] polega na pomiarze piku topnienia metalu referencyjnego, umieszczonego na górze próbki płyty, która jest analizowana. Przewodnictwo cieplne,  $\kappa$ , obliczane jest z nachylenia piku po stronie niższej tempera-

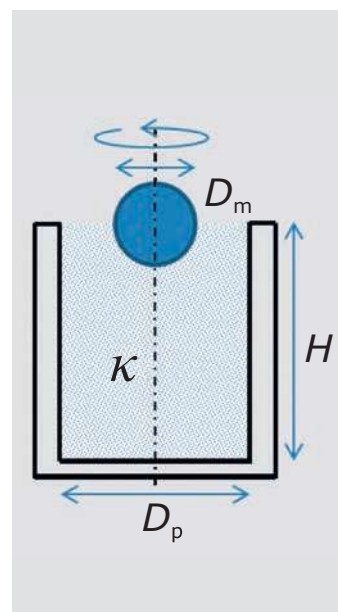
tury. Trudność, w przypadku proszków, polega na tym, że muszą być one umieszczone wewnątrz naczynia. Powoduje to dramatyczną zmianę geometrii ścieżki przepływu ciepła. Z powodzeniem zaadoptowaliśmy metodę Camiranda do tych szczególnych próbek. Kulka metalu referencyjnego umieszczana jest na górze proszku wypełniającego naczynie, jak pokazano na rysunku 1. Gdy naczynie jest ogrzewane ze stałą szybkością, nachylenie piku topnienia po stronie niższej temperatury zależy od oporności proszku,  $R$ , zgodnie z równaniem 1:

$$\text{nachylenie} = \frac{1}{R + R_{DSC}} \quad (1)$$

gdzie  $R_{DSC}$  jest opornością cieplną czujnika DSC, mierzoną bez proszku. Pokazano, że po początkowym, przejściowym okresie stałe nachylenie, wyrażone równaniem 1, jest prawdziwe dla dowolnej geometrii naczynia [5]. Dla prostych geometrii, jak w przypadku dostępnych na rynku naczyń cylindrycznych [5] lub samodzielnie wykonanych naczyń półkulistych,  $\kappa$  może być łatwo wyznaczone z  $R$  [6], zgodnie z równaniem 2:

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{\pi R} \left( \frac{1}{D_m} - \frac{1}{D_p} \right) \quad (2)$$

gdzie  $D_m$  jest średnicą kulki metalu referencyjnego, a  $D_p$  jest średnicą naczynia. Stała  $\varepsilon$  dla naczynia półkulistego ma wartość 1.



Rysunek 1. Schemat naczynia cylindrycznego, napełnionego proszkiem, z kulą metalu referencyjnego na górze

Tabela 1. Geometria i materiały naczyń, użytych w tych badaniach, ze współczynnikiem korekcyjnym,  $\varepsilon$ , do obliczenia  $\kappa$ . Naczynie G zostało wykonane we własnym zakresie

| Naczynie | Materiał     | H (mm)     | Dp (mm)         | H/Dp | $\varepsilon$ |
|----------|--------------|------------|-----------------|------|---------------|
| A        | tlenek glinu | 4,05       | 4,95            | 0,82 | 1,10          |
| B        |              | 3,89       | 8,04            | 0,48 | 1,03          |
| D        | aluminium    | 5,8        | 5,6             | 1,04 | 1,09          |
| E        | platyna      | 2,30       | 5,64            | 0,41 | 1,01          |
| F        |              | 4,05       | 5,64            | 0,72 | 108           |
| G        | aluminium    | półkulisty | średnica 5,0 mm |      | 1             |



Wartość  $\epsilon$  dla naczyń cylindrycznych została uzyskana przez rozwiązanie równania przepływu ciepła w stanie stacjonarnym dla szeregu różnych naczyń, o różnym stosunku wysokości do średnicy ( $H/D_p$ ) i różnych rozmiarach kulek metalu, co praktycznie objęło wszystkie układy. Niektóre wartości dla współczynnika korekcyjnego,  $\epsilon$ , podano w tabeli 1.

Na koniec warto zwrócić uwagę, że nachylenie, podane w równaniu 1, jest uzyskiwane tylko po okresie przejściowym, którego długość zależy od kilku warunków eksperymentalnych [5]. Na rysunku 2 pokazano, że czas topnienia dla dużej kulki metalu ( $D_m = 2,26$  mm) jest dłuższy, niż okres przejściowy i uzyskano stałe nachylenie. W konsekwencji, w tym przypadku,  $R$  może być poprawnie zmierzona. Z drugiej strony, mniejsze kulki metalu ( $D_m = 1,29$  mm na rysunku 2) topią się zbyt szybko. Ogólnie mówiąc, najlepiej jest używać niskich szybkości ogrzewania w celu uzyskania stałego nachylenia, zgodnie z równaniem 1.

#### Szczegóły eksperymentalne

Eksperymenty wykonano przy użyciu METTLER TOLEDO DSC822. Naczynia o różnej wielkości i średnicy, z różnych materiałów, napełniane były proszkiem  $Al_2O_3$ , Fe i  $SnO_2$  (Tabela 1). Zawartość ubijano delikatnie stukając naczyniami o płaskie podłoże i tam, gdzie to konieczne, dosypywano proszku. Następnie, na środku powierzchni proszku umieszczano kulki o średnicy 1 do 2 mm (jak użyte na rysun-

ku 2), wykonane z bardzo czystych metali referencyjnych (In, Sn, Pb i Zn) i wciskano je w proszek, jak pokazano na rysunku 1. Chociaż kulki były małe, mogliśmy to robić bez szkła powiększającego. Eksperymenty zwykle prowadzono przy szybkości ogrzewania 10 K/min w azocie, argonie i helu. W niektórych przypadkach, stosowane były niższe szybkości ogrzewania, w celu uzyskania stałego nachylenia po okresie przejściowym.

#### WYNIKI

##### Walidacja metody

Nasza metoda została najpierw sprawdzona przez pomiar przewodnictwa cieplnej kleju silikonowego przy użyciu kulki indu w półkolistym naczyniu (G, Tabela 1). Zmierzona wartość ( $0,103 \text{ W}^\circ\text{C}^{-1}\text{m}^{-1}$ ) dobrze zgadzała się z uzyskaną metodą Camiranda z pomiaru dla płyty o grubości 2 mm [6]. Kulki indu o różnych średnicach ( $1,2 < D_m < 2,6$  mm) umieszczane były w naczyniach typu A (Tabela 1), napełnionych proszkiem tlenku glinu. Wszystkie uzyskane wartości  $\kappa$  mieściły się w zakresie od 0,117 do  $0,129 \text{ W}^\circ\text{C}^{-1}\text{m}^{-1}$ .

Na koniec, wykonano pomiary dla kulek indu o średnicy  $D_m = 2,26$  mm i proszku tlenku glinu, we wszystkich naczyniach, wymienionych w tabeli 1. Zmierzone wartości  $\kappa$  mieściły się w słupku błędów  $\pm 10\%$  wartości średniej.

##### Przewodnictwo proszków

Dobrze wiadomo, że przewodnictwo cieplne proszku jest o kilka rzędów niższe, niż materiału zwartego. Spo-



## Pomiary w laboratorium chemicznym

Rozwiązania METTLER TOLEDO do laboratorium obejmują automatyczne pomiary analityczne, wydajne opracowywanie procesów chemicznych oraz automatyzację pomiarów laboratoryjnych i procesów produkcyjnych. Dodatkowe usługi gwarantują zgodność z oficjalnymi normami oraz spójne i dokładne dane pomiarowe.

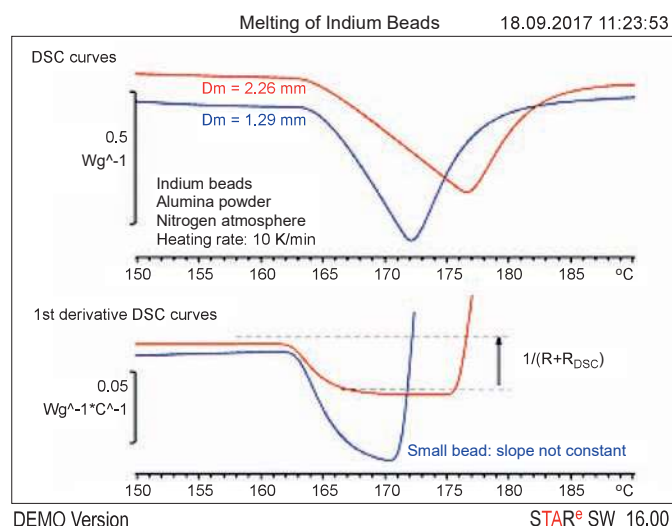
#### Produkty i rozwiązania

Automatyzacja badań chemicznych  
Wagi, ważenie laboratoryjne  
Instrumenty analityczne  
Pipety i końcówki  
Analiza termiczna



[www.mt.com](http://www.mt.com)

METTLER TOLEDO



Rysunek 2. Wykres górny: krzywe topnienia DSC kulek indu o różnych średnicach. Wykres dolny: pierwsze pochodne pokazują, że tylko większe kulki dają stałe nachylenie. Szybkość ogrzewania: 10 K/min w azocie, proszek tlenek glinu

wodowane jest to wysokim oporem kontaktu międzycząsteczkowego [7]. Tabela 2 prezentuje wartości  $\kappa$  zmierzone w temperaturze topnienia indu (156,6 °C) dla proszków  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Fe i  $\text{SnO}_2$ . Wartości są o 2 do 3 rzędów niższe, niż wartości dla materiału zwartego, dostępne w literaturze. Ponadto, ponieważ oporność przepływu ciepła między cząsteczkami silnie zależy od atmosfery, oczekiwaliśmy, że  $\kappa$

zwiększy się, gdy azot zastąpiony zostanie helem i zmniejszy się, gdy zastosowany zostanie argon. Tabela 2 pokazuje, w jaki sposób wartości  $\kappa$  dla proszku tlenku glinu zmieniają się zgodnie z tym trendem oraz że  $\kappa$  jest podobne do przewodnictwa cieplnego samych gazów (He: 0,20;  $\text{N}_2$ : 0,034; Ar: 0,024  $\text{W}^\circ\text{C}^{-1}\text{m}^{-1}$ ). Na zakończenie, kulki indu zastąpiono kulkami cyny, ołowiu i cynku. Pozwoliło to

na wykonanie pomiarów  $\kappa$  w temperaturze 230 °C, 330 °C i 420 °C. Dla proszku tlenku glinu w helu uzyskaliśmy stały wzrost wartości  $\kappa$  ze wzrostem temperatury (tabela 3). Można to wyjaśnić większym przewodnictwem cieplnym gazów w wyższej temperaturze oraz wzrostem udziału promieniowania cieplnego w przepływie ciepła.

### Wnioski

Nasza metoda pozwala na pomiar wartości  $\kappa$  proszków z dokładnością około 10%. Ważny jest dobór parametrów pomiarowych w taki sposób, aby nachylenie piku topnienia osiągnęło stałą wartość. W przeciwnym razie wartość  $\kappa$  będzie zaniżona.

### Bibliografia

- [1] Z. Klemensiewicz, Thermal Conductivity of Powders, Nature, 164 (1949) 589–589.
- [2] J.H. Flynn and D.M. Levin, A method for the determination of thermal conductivity of sweet materials by differential scanning calorimetry, Thermochim. Acta, 126 (1988) 93–100.

[3] C.P. Camirand, Measurement of thermal conductivity by differential scanning calorimetry, Thermochim. Acta, 417 (2004) 1–4.

[4] R. Riesen, Simple determination of the thermal conductivity of polymers by DSC, UserCom 22, 19 23.

[5] M. Pujola, D. Sánchez-Rodríguez, J.P. López-Olmedo, J. Farjas and P. Roura, Measuring thermal conductivity of powders with differential scanning calorimetry: a simplified method, J. Therm. Anal. Calorim. DOI: 10.1007/s10973-016-5274-4

[6] D. Sánchez-Rodríguez, J.P. López-Olmedo, J. Farjas and P. Roura, Determination of thermal conductivity of powders in different atmospheres by differential scanning calorimetry. J. Therm. Anal. Calorim. 121 (2015) 469–473.

[7] N.S. Goel, J.S. Geroc and G.A. Lehman, Simple model for heat conduction in heterogeneous materials and irregular boundaries, Int. Comm. Heat Mass Trans. 19 (1992) 519–530.

\* University of Girona, Katalonia, Hiszpania

Tabela 2. Przewodnictwo cieplne kilku proszków w temperaturze topnienia indu 156,6 °C

| Materiał                       | Gęstość<br>względna % | Atmosfera      | κ (proszek)<br>W °C <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> | κ (zwarty)<br>W °C <sup>-1</sup> m <sup>-1</sup> |
|--------------------------------|-----------------------|----------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Fe                             | 50,1                  | N <sub>2</sub> | 0,10                                              | 80,4                                             |
| SnO <sub>2</sub>               | 9–12                  |                | 0,060–0,066                                       | 40                                               |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 24–29                 |                | 0,117–0,129                                       | 30                                               |
|                                |                       | He             | 0,25                                              |                                                  |
|                                |                       | Ar             | 0,10                                              |                                                  |

Tabela 3. Przewodnictwo cieplne proszku tlenku glinu w helu mierzone w różnych temperaturach

|                                                       | 170 °C | 230 °C | 330 °C | 420 °C |
|-------------------------------------------------------|--------|--------|--------|--------|
| $\kappa$ w $\text{W}^\circ\text{C}^{-1}\text{m}^{-1}$ | 0,25   | 0,27   | 0,32   | 0,42   |